SÉRIE A
N° D'ORDRE : 688

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

GUY BRONOËL

1re THÈSE

ÉTUDE STRUCTURALE DE L'ALLIAGE ZT1
PHÉNOMÈNES D'HYDRURATION ET D'OXYDATION

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

MÉTHODES POLAROGRAPHIQUES
UTILISANT L'ÉLECTRODE DE MERCURE A GOUTTE PENDANTE

Soutenues, le 4 mai 1961, devant la Commission d'Examen

Jury { M. SOUCHAY — *Président.*
Mlle QUINTIN, M. LACOMBE — *Examinateurs.*

SÉRIE A
N° D'ORDRE : 688

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

GUY BRONOËL

1re THÈSE

ÉTUDE STRUCTURALE DE L'ALLIAGE ZT1
PHÉNOMÈNES D'HYDRURATION ET D'OXYDATION

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

MÉTHODES POLAROGRAPHIQUES
UTILISANT L'ÉLECTRODE DE MERCURE A GOUTTE PENDANTE

Soutenues, le 4 mai 1961, devant la Commission d'Examen

Jury { M. SOUCHAY — *Président.*
M^lle QUINTIN, M. LACOMBE — *Examinateurs.*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

ÉTUDE STRUCTURALE DE L'ALLIAGE ZT1

PHÉNOMÈNES D'HYDRURATION ET D'OXYDATION

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
DE BROGLIE ...	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
PLANTEFOL	T	Botanique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND ...	T	Analyse appliquée à la géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.
WYART.....	T	Minéralogie et cristallogr.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie vég. (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du globe.
M^lle^ COUSIN....	T	Biologie.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).
GAUTHERET ...	T	Biologie (P.C.B.).
LUCAS R.	T	Recherches physiques.
THOMAS A. ...	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND.....	T	Physique enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER.....	T	Mécan. expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC ...	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
M^lle^ CAUCHOIS .	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du globe.
L'HÉRITIER ...	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET.....	T	Radio-électricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER ...	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et struct.
JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES ..	T	Théories physiques.
PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL	T	Chimie des solides.
HOCART	T	Minéralogie et cristallogr.
J.-P. MATHIEU .	T	Recherches physiques.
COUTEAUX	T	Biol. animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
GUINIER.....	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD.....	T	Aviation (techn. aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel.
NORMANT.....	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.).
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appl.
KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD....	T	Botanique.
M^lle^ LE BRETON.	T	Physiologie.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Mathématiques générales.
DEVILLERS ...	T	Anatomie et histologie comparées.
EHRESMANN ...	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD ..	T	Géographie physique et géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Calcul des probabilités.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
M^me^ TONNELAT..	T	Relativité.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie minérale.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
M^me^ CHAIX	T	Chimie biologique.
M^me^ HUREL-PY.	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (S.P.C.N.).
BRUN	T	Mécan. expérimentale des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
M^me^ DUBREIL .	T	Mathématiques (agrég.).
M^me^ LELONG ...	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).

Cotte	T	Physique (M.P.C.).
Dubois J. E.	T	Chimie (M.P.C.).
Lamotte	T	Zoologie (E.N.S.).
Michel A.	T	Chimie minérale (Orsay).
Olmer	T	Énergétique générale.
Rouault	T	Physique.
Gauthier	T	Mécanique appliquée.
Barchewitz	T	Chimie physique.
Brossel	T	Physique atomique.
Boser	T	Biologie animale (P.C.B.).
Camus	T	Biologie végétale (P.C.B.).
Castaing	T	Physique (Orsay).
Curien	T	Minéralogie et cristallogr.
Moyse	T	Physiologie végét. (Orsay).
Pannetier	T	Chimie (Orsay).
Possompes	T	Biologie animale (P.C.B.).
Pullmann	T	Chimie théorique.
Teillac	T	Physique nucléaire et radioactivité.
Tonnelat		Biologie physico-chim.
Ville	T	Économétrie.
Willemart		Chimie (P.C.B.).
Dode	T	Chimie (Orsay).
Freymann	T	Physique (S.P.C.N.).
Guinochet	T	Biologie vég. (Orsay).
Rollet	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle Josien	T	Chimie (P.C.B.).
Chevalley	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
Arnoult	T	Électronique (Orsay).
Chapelle	T	Physique (Orsay).
Delance	T	Mathématiques (Orsay).
Deny	T	Mathématiques générales (Orsay).
Germain	T	Mécanique théorique des fluides.
Lucas G.	T	Géologie.
Allard		Chimie physique.
Betrhelot	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
Bricard		Météorologie.
Mme Albe-Fessard		Psychophysiologie.
Friedel		Physique des solides (Orsay).
M. Julia		Chimie organ. structurale.
Lender		Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
Magat		Physico-chimie des rayonnements.
Mlle Quintin	T	Électrochimie.
Monod	T	Biochimie cellulaire.
Benoit	T	Physiol. anim. (Orsay).
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Haissinsky	T	Radiochimie.
Lemée	T	Physiol. (B.M.P.V.) (Orsay).
Guérin	T	Chimie (Orsay).
Chatelet M.	T	Chimie (P.C.B.).
Jean		Physique (Orsay).
Mattler	T	Physique.
Michel Louis		Physique théor. (Orsay).
Rumpf		Chimie (P.C.B.).
Bergerard		Biol. anim. (S.P.C.N.) (Orsay).
Bertein		Électronique (Orsay).
Bouissières		Chimie des radio-éléments (Orsay).
Mme Couture		Thermodynamique et mécanique physique.
Ellenberger		Géologie appliquée.
Franc		Biol. animale (P.C.B.).
Schnell		Botanique tropicale (Orsay).
Stolkowski		Biol. animale (P.C.B.).
Acher		Chimie biol. (Orsay).
Baudoin		Biologie.
Beaumont		Biologie animale.
Blamont		Géophysique ionosphère.
Bourreau		Biologie végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
Curie D.		Physique (M.G.P.).
Durand-Delga		Géologie.
Fréon		Chimie organique (Orsay).
Heller		Physiologie végétale.
Tortrat		Calcul des probabilités.
Cailleux		Géologie (S.P.C.N.).
Magnan	T	Physique (P.C.B.).
Daudel		Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
Mlle Fourcroy		Biologie végétale (S.P.C.N.).
Barraud		Physiologie cellulaire.
Noirot		Évolution des êtres organisés.
Mme Foures-Bruhat		Mécan. analytique et mécanique céleste.
Mlle Veil		Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécanique physique et expérimentale.
Lacombe	T	Métallurgie (Orsay).
Brochard	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).

Secrétaire général..... R. Poullain

Ce travail a été effectué au Service Technique de l'Aéronautique avec l'autorisation de son Directeur, M. l'Ingénieur Général GÉRARDIN, et grâce à la bienveillance de l'Ingénieur en Chef FAGUET dont dépendait le Laboratoire de Métallurgie. Qu'il me soit permis de leur exprimer ma plus profonde gratitude.

Je prie M. le Professeur LACOMBE, Directeur du Centre de Recherches Métallurgiques de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, et M. le Professeur BONNEMAY, Directeur du Laboratoire d'Électrolyse du Centre National de la Recherche Scientifique, de vouloir bien accepter l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont témoigné à cette étude et les précieux conseils qu'ils m'ont prodigués.

Il est difficile de mesurer à sa juste valeur l'aide qui m'a été donnée grâce aux multiples services rendus spontanément par l'ensemble du personnel du Laboratoire. Climat d'échange, où les conseils, les suggestions, les remarques étaient choses quotidiennes et combien enrichissantes.

Aussi, les noms d'ingénieurs et de techniciens tels que LEGALL, DOUILLET, BESSONAT, GAUDON, PESLERBE me viennent-ils à l'esprit. Mais il convient, avant tout autre, de remercier l'Ingénieur de l'Air SERTOUR qui voulut bien distraire un peu de son temps pour permettre à un électrochimiste de faire quelques pas dans le domaine de la métallurgie.

TABLE DES MATIÈRES

PAGES

INTRODUCTION 1

Étude structurale de l'alliage ZT1 3

I. — Généralités 3

II. — Étude métallographique 5

1 Remarques 5

2 Microscopie optique 5

3 Microscopie électronique 8

4 Structure de l'alliage après coulée 9

5 Évolution structurale en fonction de la température 14

6 Essais de microdureté 19

III. — Structures. Répartition et composition des phases constitutives de l'alliage à diverses températures 21

1 Microradiographie 21

2 Autoradiographie 22

3 Dilatométrie 23

4 Détermination des concentrations relatives des phases et de leurs compositions respectives 24

5 Micro-analyses 25

6 Analyses sélectives 26

7 Radiocristallographie 28

IV. — Essais mécaniques 29

V. — Conclusions 31

Hydruration de l'alliage ZT1 34

I. — Généralités 34

II. — Étude métallographique 34

1 Méthode d'essai 34

PAGES

2 Métallographie 35
A. — Influence de la température d'hydruration 35
B. — Influence de la durée d'hydruration 40
C. — Pénétration 40
D. — État de surface 43
E. — Influence de l'état structural initial de l'alliage 43
F. — Hydruration pendant 8 h à 500° C de l'alliage MSR (Mg-Ag 3 %-Zr 0,75) 43

III. — Identification des constituants 43
1 Remarques 43
2 Méthodes d'identification 44
A. — Diffraction électronique 44
B. - Diffraction X. Diagramme Debye-Sherrer 52

IV. — Essais mécaniques 53
1 Essais de microduretés 53
2 Essais de dureté 54
3 Essais de traction à la température ambiante 54
4 Essais de fluage 55

V. — Conclusions 55

Oxydation de l'alliage ZT1 57

I. — Généralités 57

II. — Observations micrographiques 58
1 Remarques. Appareillage 58
2 Observations 60

III. — Essais de thermogravimétrie 68
1 Remarques 68
2 Essais sur poudres 68
3 Essais sur plaquettes 70

IV. — Radiocristallographie 72

V. — Conclusions 73

Bibliographie 75

INTRODUCTION

Les alliages de magnésium présentent un grand intérêt pour l'Aéronautique. La faible densité du magnésium pourrait, en effet, apporter d'utiles solutions aux problèmes d'allègements. Toutefois, le magnésium a des caractéristiques mécaniques bien inférieures à d'autres métaux tels que le fer et l'aluminium, et, d'autre part, possède une grande susceptibilité à la corrosion, cette caractéristique étant liée à la valeur de son électropositivité. Les solutions adoptées quant à l'amélioration de sa tenue à la corrosion consistent essentiellement en des traitements de surface : mordançage, peinture, anodisation. Quant aux caractéristiques mécaniques, les métallurgistes s'efforcèrent de les améliorer en élaborant divers alliages. Ainsi les alliages de magnésium possèdent-ils des caractéristiques mécaniques spécifiques $\left(\frac{c}{D}\right)$ supérieures à beaucoup d'autres matériaux. Ils peuvent être, en première approximation, classés en trois catégories :

— les alliages monophasés, constitués d'une solution solide unique :

Mg-Zr, Mg-Zn, Mg-Al;

— les alliages biphasés, dont une des phases est dispersée et provoque un durcissement structural obtenu après un traitement thermique approprié :

GA 9, MSR;

— enfin, des alliages également biphasés, mais dont l'une des phases, plus dure que la solution solide de fond, est située aux joints des grains.

Une telle morphologie confère à l'alliage une résistance aux déformations intergranulaires et, par conséquent, une bonne tenue en fluage. Les alliages Mg-terres rares, Mg-Th, appartiennent à cette dernière catégorie. Ils sont connus depuis une vingtaine d'années, mais leur utilisation est beaucoup plus récente. Notons que certains de ces alliages, pour des températures d'utilisation comprises entre 200 et 300°, ont des caractéristiques supérieures aux alliages d'aluminium. Tel est le cas du ZT1 (Th 3 %-Zn 2 %-Zr 0,76 %). Aussi cet alliage est-il utilisé pour la fabrication des carters de compresseurs de réacteurs.

Dès 1949 Sauerwald [1] a précisé la composition nominale du ZT1 donnant les caractéristiques mécaniques recherchées, optimales. Des travaux ultérieurs complétèrent cette étude, mais ils peuvent être considérés comme insuffisants pour la compréhension de l'évolution structurale de ce matériau en fonction, par exemple, de la température d'utilisation.

Il apparaîtrait comme peu raisonnable de vouloir tracer le diagramme complet du système quaternaire :

Mg-Th-Zn-Zr,

mais l'étude plus limitée d'une partie de ce diagramme est indispensable pour délimiter le domaine d'utilisation (température) de l'alliage.

Enfin, il semble que, dans certaines conditions d'emploi, des phénomènes secondaires, tels que l'oxydation, soient déterminants. L'étude de tels mécanismes est évidemment impossible sans la connaissance exacte de la structure de l'alliage aux températures considérées.

Enfin, des travaux récents [32] et [33] ont montré la possibilité d'une amélioration spectaculaire des caractéristiques mécaniques des alliages de magnésium contenant du zirconium, par un traitement d'hydruration interne.

Il nous a paru intéressant d'étudier quel pourrait être l'effet d'un tel traitement sur l'alliage ZT1.

Ainsi, ce travail comporte-t-il trois chapitres :

— étude structurale de l'alliage ZT1;

— hydruration;

— oxydation.

ÉTUDE STRUCTURALE DE L'ALLIAGE ZT1

I. — GÉNÉRALITÉS

Les premiers travaux concernant les alliages magnésium-thorium ont été effectués, presque simultanément, par Fox [2], Sauerwald [1], Mellor et Ridley [3]. Les conclusions de ces études sont similaires : le thorium est peu soluble à la température ambiante dans le magnésium, et, par conséquent, un alliage à 3 % de thorium comporte deux phases :

— une solution solide riche en magnésium;

— un composé intermétallique riche en thorium, disposé aux joints des grains.

Malheureusement, ces travaux ne précisent pas la valeur de la solubilité du thorium dans le magnésium en fonction de la température.

Toutefois, Leontis [4] note que le thorium est totalement en solution dans le magnésium vers 566° C, la température du solidus d'un alliage à 3 % de thorium devant être voisine de 570° C. Les premières recherches montrèrent, en outre, l'intérêt d'additions de zirconium (dont le rôle affinant avait été nettement démontré dix ans auparavant par Sauerwald) et de zinc. Aussi les métallurgistes furent-ils amenés à axer leurs études sur la détermination d'une composition nominale optimale, en fonction des caractéristiques recherchées. Parallèlement, Mellor et Fox examinèrent les structures métallographiques, à la température ambiante, d'alliages ayant des teneurs variables en zinc et en thorium.

Ils constatèrent que, pour un alliage à forte teneur en zinc et à faible teneur en thorium $\left(\frac{\text{Th } \%}{\text{Zn } \%} = 0{,}5\right)$, la phase intermétallique principale était serpentiforme. Pour un alliage où, par contre, le rapport $\frac{\text{Th } \%}{\text{Zn } \%} = 1{,}4$, le composé intermétallique est aciculaire. En 1953, Nelson signalait que ces phases demeuraient non identifiées.

Alors que pour les alliages très riches en thorium (Th 15 %) la présence d'un eutectique est nettement observable (4-5), les auteurs précités ne peuvent affirmer que les composés intermétalliques observés dans les alliages magnésium-thorium ou magnésium-thorium-zinc, soient des mélanges eutectiques.

Nelson pense, cependant, qu'il pourrait s'agir des produits de la dissociation d'un eutectique.

Enfin, tous ces chercheurs préconisèrent l'application d'un traitement de 20 h à 320° C.

Leontis et Sauerwald considèrent ce traitement, qui d'ailleurs pour eux doit être précédé d'une homogénéisation de 2 h à 550° C, comme un traitement de précipitation. La phase précipitée étant très fine et n'ayant jamais été nettement observée. Il semblerait d'ailleurs qu'une phase dispersée au cœur du grain soit observable plus aisément dans des alliages comportant des teneurs élevées en thorium ou en zirconium. Des attaques métallographiques [5] seraient nécessaires à la mise en évidence de ces précipités. Nos essais montreront d'ailleurs combien l'examen des structures est délicat et les interprétations douteuses dans le cas de telles attaques. Fox signale enfin que le zinc comme le zirconium diminue nettement la solubilité du thorium dans le magnésium.

Enfin, pour un alliage comportant 3 % de thorium, 2 % de zinc et 0,7 % de zirconium la température du solidus serait approximativement de 530°. Le diagramme magnésium-zirconium a été tracé par Schaum et Burnett [6].

En conclusion, ces travaux préconisèrent l'élaboration de deux nouveaux alliages :

1° le ZT1 :

Th % : 2,5-3,5 Zn % : 1,75-2,5, Zr % : 0,7;

2° le TZ6 :

Th % : 1,70, Zn % : 3,75, Zr % : 0,7.

Les deux alliages représentent les cas types de rapports :

$$\frac{Th}{Zn} : 1,4, \qquad \frac{Th}{Zn} : 0,5$$

et, par conséquent, ont des structures micrographiques différentes. Leurs propriétés sont également très différentes, et, légitimement, Sauerwald et Fox lièrent les propriétés en fluage de ces alliages à la morphologie de leur phase intermétallique (serpentiforme ou aciculaire). Le ZT1 est un alliage possédant de bonnes caractéristiques en fluage; le TZ6 possède des caractéristiques mécaniques, à la température ambiante, supérieures au ZT1, mais ses propriétés mécaniques sont médiocres à chaud. De nombreux travaux donnent les propriétés mécaniques de ces deux alliages [8], [9], [10], [11], [12], [13].

Ainsi, les données essentielles sur la structure du ZT1 sont rares et souvent imprécises. Il nous a donc semblé indispensable :

1° d'étudier la structure micrographique de l'alliage en fonction de divers traitements thermiques;

2° dans tous les cas d'identifier les phases observées.

Aussi les techniques employées sont-elles diverses :

— micrographie optique et électronique;

— radiocristallographie;

analyse des phases après attaques sélectives.

II. — ÉTUDE MÉTALLOGRAPHIQUE

1 Remarques.

Cette étude a pour but la connaissance des structures micrographiques d'alliages ayant été soumis préalablement à divers traitements thermiques. L'obtention des micrographies d'un alliage à l'état d'équilibre à une température déterminée implique, en toute rigueur, que l'examen ait lieu à la température considérée. Pour éviter un essai dans des conditions expérimentales délicates, il convient de conserver à la température ambiante la structure stable à une température plus élevée. Ceci est souvent réalisé par une trempe de l'alliage. Mais encore faut-il, dans ce cas, que les transformations possibles lors du refroidissement soient essentiellement des phénomènes de diffusion ayant des vitesses relativement faibles et que ce phénomène soit pratiquement inappréciable à la température ambiante.

L'analyse dilatométrique, dont on verra plus loin les résultats, permet de préciser le temps nécessaire à l'obtention, à la température considérée, de l'état d'équilibre. Elle permet aussi de connaître si les réactions en jeu sont des phénomènes de diffusion et d'en apprécier les vitesses. Dans notre cas, on a pu conclure à des phénomènes à vitesses très faibles.

Ceci est vraisemblable, car le thorium, principal élément d'addition de l'alliage, a un rayon ionique important (3,60 Å), sa vitesse de diffusion est donc probablement faible.

Nous verrons plus loin que l'étude de l'oxydation de cet alliage nous a conduit à imaginer un appareil permettant l'observation micrographique de pièces lors même de leur traitement thermique.

Il a donc été possible de comparer directement, dans plusieurs cas, les structures d'alliages traités à 300 ou 400° C et celles d'alliages maintenus à ces mêmes températures puis trempés à l'eau glacée. La similitude a été nettement constatée.

Toutefois, si ces comparaisons sont aisées quand elles ont pour objet la morphologie et la répartition de phases peu dispersées (tel l'intermétallique situé aux joints des grains), il en est tout autrement pour les phases de fins précipités, la conception de l'appareil ne permettant pas d'examen à des grossissements supérieurs à 400.

En résumé, nous constatons qu'il est légitime, pour connaître la structure du ZT1 à diverses températures, d'examiner des échantillons préalablement traités aux températures considérées, puis trempés. Mais il conviendra d'être prudent quant aux conclusions portant sur l'observation des phases très dispersées.

La possibilité d'existence de précipités de faibles dimensions nous a incité à recourir, dans certains cas, à la microscopie électronique. Deux techniques de préparation des éprouvettes ont donc été utilisées suivant les moyens d'observation employés.

2 Microscopie optique. Préparation des échantillons. Attaque micrographique.

Il est bien connu que l'état de surface des échantillons et le choix des conditions adéquates d'attaque micrographique sont des paramètres essentiels en métallographie, et cela particulièrement pour les alliages de magnésium [14]. Ceux-ci ayant une faible

dureté il est toujours difficile de réaliser mécaniquement des surfaces exemptes de rayures. De plus, le polissage mécanique provoque toujours un écrouissage superficiel. Aussi, après un polissage par passage sur la gamme classique des papiers abrasifs à l'eau, doit-on effectuer un traitement final qui éliminera les rayures et la couche superficielle écrouie.

Plusieurs solutions peuvent alors être envisagées :

a) polissage à l'aide d'un mélange :

alumine + alcool + ammoniaque + white spirit.

Il s'agit à la fois d'un polissage mécanique peu intense et d'une légère attaque chimique. Ce polissage est suivi d'immersion de l'échantillon dans un réactif d'attaque micrographique ;

b) polissage électrolytique.

On pourra employer, soit un bain type Jacquet, soit un mélange éthylène-glycol + H_3PO_4. Dans ce cas une attaque ultérieure n'est pas nécessaire, mais nous verrons plus loin quelles précautions il convient de prendre quant à l'interprétation des images obtenues ;

c) « brillantage » par immersion de l'échantillon dans une solution d'éthylène-glycol-NO_3H 10 %.

Hérenguel [33] préconise ce traitement avec des bains de compositions différentes, mais qui donnent des résultats identiques.

Il est essentiel de constater que les images observables sont différentes suivant les modes de préparation envisagés et, par conséquent, les interprétations peuvent être très différentes.

Le polissage électrolytique conduit à l'obtention de surfaces dépourvues de rayures et paraît, sur ce point, le traitement le plus satisfaisant. Mais deux inconvénients majeurs ont pu être mis en évidence quant à son utilisation sur les alliages de magnésium :

— des piqûres peuvent apparaître même dans les domaines dépourvus de précipités;

— les composés hors solution sont souvent entourés d'un « cratère » dont les dimensions sont sans commune mesure avec celles du précipité.

Par contre, les structures révélées après brillantage sont semblables à celles obtenues après un polissage mécanique suivi d'une attaque dans une solution diluée alcool-NO_3H. Il a été possible, par radiocristallographie X, de montrer que, pour des durées de brillantage supérieures à 20 s, la couche superficielle demeurait dépourvue de tout écrouissage.

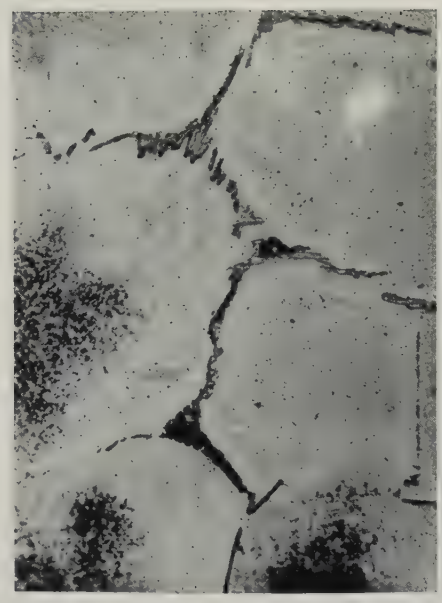
Réactifs d'attaque micrographique.

Plusieurs réactifs d'attaque ont été essayés : alcool-HF, alcool-HCH_3CO_2, alcool-HNO_3.

Les solutions alcooliques d'acide nitrique à 0,5 % ont donné les résultats les plus reproductibles.

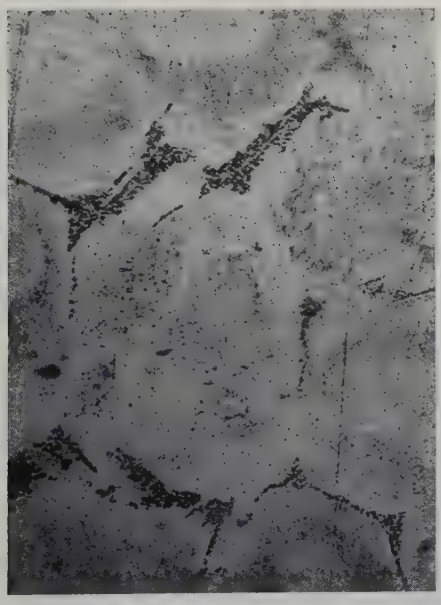
× 500

Fig. 1. — ZT1 : 48 h à 500° C, trempé.
Polissage électrolytique



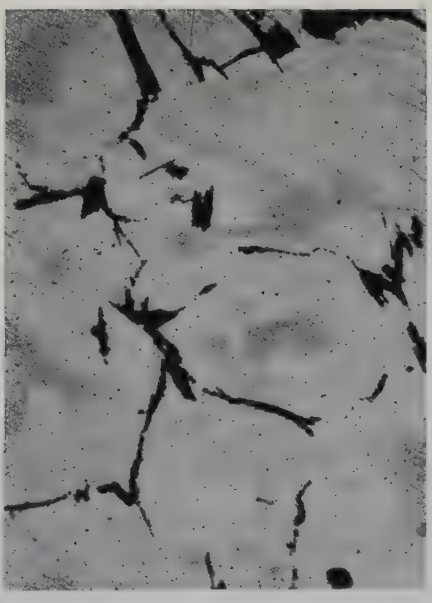
× 500

Fig. 2. — ZT1 : 48 h à 500° C, trempé.
Brillantage



× 500

Fig. 3. — ZT1 : 48 h à 540° C, trempé.
Polissage électrolytique



× 500

Fig. 4. — ZT1 : 48 h à 540° C, trempé.
Brillantage

La durée de l'attaque est une variable importante. Des temps d'immersion de 5 s sont suffisants pour révéler les phases intermétalliques situées aux joints des grains. Ces composés sont, en effet, riches en thorium, et la vitesse de mise en solution de cet élément en milieu nitrique est négligeable devant la vitesse d'attaque de la solution solide riche en magnésium. Un effet de couple électrochimique accentue certainement cette tendance. Pour des durées d'immersion de 10 à 20 s la solution solide de fond ne s'attaque pas uniformément. Le centre du grain semble moins attaquable. Cette constatation est bien connue des métallographistes qui voient là un effet du zirconium soluté d'une façon hétérogène dans la solution solide de fond.

Une attaque plus poussée révèle (particulièrement en éclairage rasant) des plans d'attaque concentriques à contours homothétiques qui définissent des zones ayant des concentrations différentes en zirconium.

Une attaque plus prolongée provoque un brunissement des zones centrales du grain, et pour certains alliages traités à 500° C puis trempés il semble qu'apparaissent de fins précipités non résolus en microscopie optique. Sans doute pourrait-il s'agir des précipités évoqués dans certains travaux [5]. En réalité, des examens effectués à plus forts grossissements, en microscopie électronique, permettent d'identifier ces précipités comme étant des paillettes d'un sel peu soluble formé lors de l'attaque. Des essais radiocristallographiques ont montré qu'il s'agissait d'un nitrate de zirconium.

Pour conclure il convient donc d'éviter le polissage électrolytique pour les raisons précédemment énumérées et des attaques micrographiques trop prolongées dans les solutions alcool éthylique-NO_3H 0,5 %.

En illustration de ces quelques remarques, les *figures* 1, 2, 3 et 4 montrent des micrographies du même échantillon préparé suivant des méthodes différentes.

3 **Microscopie électronique.**

L'examen des matériaux métalliques peut être envisagé suivant deux techniques très différentes :

a) examen à partir d'une lame amincie du matériau. Cette technique qui présente l'avantage d'une observation directe de la structure est malheureusement difficilement applicable aux alliages du magnésium. Les forts grossissements étant obtenus par une augmentation de la tension d'accélération, dans ces conditions, l'échauffement provoqué par le faisceau électronique suffit à sublimer, sous vide, le magnésium;

b) techniques nécessitant la fabrication d'une réplique. Plusieurs modes opératoires sont possibles, les répliques étant obtenues directement ou non.

Pour cette étude, nous avons travaillé, à l'aide de répliques directes obtenues par vaporisation de carbone sur la surface à examiner, un effet « d'ombrage » est réalisé en inclinant l'éprouvette par rapport au plan de condensation. Pour un temps de vaporisation constant et des électrodes identiques, l'épaisseur des répliques est constante.

Celles-ci doivent être suffisamment épaisses pour pouvoir se manipuler sans risques de désagrégation, et suffisamment minces pour être transparentes.

Le décollement des répliques s'effectue par immersion de la pièce dans le bain suivant :

éthylène-glycol-H_2O 10 %-HNO_3 15 %.

Dans la plupart des cas, les petits précipités sont arrachés et restent incorporés dans la réplique. Par suite, des tentatives d'identification sont possibles par diffraction (voir p. 51).

La qualité de la réplique est liée au mode de préparation de la surface à étudier. Les remarques, faites précédemment quant au choix du mode de polissage et d'attaque de ces alliages, restent valables. La préparation semblant donner le plus de garanties consiste, comme en microscopie optique, en un polissage mécanique (papiers abrasifs à l'eau, alumine-alcool) suivi d'un brillantage chimique.

Le microscope utilisé pour cette étude est un appareil O.P.L., permettant des grossissements continus de 3 000 à 90 000.

4 Structure de l'alliage après coulée. État dit « de livraison ».

Industriellement, la technique de fabrication des bains de fusion consiste en l'emploi d'alliages-mères magnésium-zinc et magnésium-zirconium. Le titre cherché en thorium et en zirconium est obtenu par addition de thorium fritté et de zirconium fritté, ou encore l'emploi de fluozirconates. L'oxydation du zirconium n'est pas totalement évitée et une décantation de la poche de fusion est nécessaire (perte de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{3}$ de la masse).

L'alliage est ensuite coulé en sable avec une alimentation en source. La masse totale des évents, parties d'attaque et masselottes est égale à deux fois la masse de la pièce.

Des refroidissements constitués par des blocs de fonte sont disposés sur les parties de la pièce où une granulation particulièrement fine est recherchée. Une des difficultés majeures d'élaboration de ces alliages a été longtemps le problème de miscibilité du zirconium. Actuellement, les rares producteurs (1) français d'alliages de magnésium obtiennent, sur ce point, des résultats très satisfaisants.

La structure de l'alliage dépend de la vitesse de refroidissement de la pièce après sa coulée.

1 Une vitesse de refroidissement très faible (50° C/h de 700 à 300° C) conduit à l'obtention d'une structure dendritique. Deux phases sont observables :

— une solution solide de fond riche en magnésium;

— un composé intermétallique à contours aciculaires, situé dans les espaces interdendritiques.

(1) Les éprouvettes nécessaires à cette étude ont été fournies par la Société « Le Magnésium Industriel ».

2 Pour des vitesses de refroidissement de l'ordre de 100° C/h, les mêmes phases principales sont observables, mais leur répartition est différente :

— la granulation apparaît nettement. Les grains ont une dimension moyenne de ∅ 0,1 mm (*fig.* 5). Ils sont cernés par une phase intermétallique tabulaire dont les contours sont aciculaires. L'attaque en milieu nitrique colore ce composé en brun (*fig.* 6 et 7).

Dans la première partie de cette étude nous désignerons cette phase sous le vocable : composé intermétallique tabulaire ou, encore, phase tabulaire à contours aciculaires. Il convient cependant, dès à présent, de souligner la similitude d'aspect de cette phase avec certains eutectiques. Dans ce cas, il ne s'agirait pas réellement d'une phase, mais d'un composé eutectique et, par conséquent, d'un ensemble biphasé. Toutefois, même à de forts grossissements, malgré un aspect lamellaire, on ne peut nettement mettre en évidence l'existence de deux phases. Ceci sans doute à cause des proportions relatives de celles-ci. Aussi cet ensemble malgré son caractère, en toute rigueur biphasé, présente toutes les caractéristiques apparentes d'une phase unique;

— la majeure partie du grain est constituée par une solution solide riche en magnésium. Celle-ci est plus en relief dans les zones centrales que dans les domaines marginaux. Lors des essais d'oxydation (voir p. 60) nous constaterons également que les zones centrales des grains s'oxydent beaucoup moins que le reste. Ces propriétés confirmeraient donc bien la présence d'un gradient de concentration en zirconium (*fig.* 8).

Certains auteurs [2] et [5] supposent que du zirconium insoluble pourraît être présent sous la forme de très fins précipités au centre du grain. Il est exact que quelques très petits précipités, en nombre limité, sont quelquefois observables. Mais, le plus souvent, on observe seulement un précipité assez gros (∅ 2 à 3 μ) de forme étoilée.

Peut-être s'agit-il, dans ce cas, d'un cristal de zirconium ayant joué, lors du refroidissement de l'alliage, le rôle de centre germinatif (*fig.* 9 A et 9 B).

3 Pour de grandes vitesses de refroidissement [trempe de 750 à 0° C (eau glacée), soit : 750° C/mn] la structure est très différente :

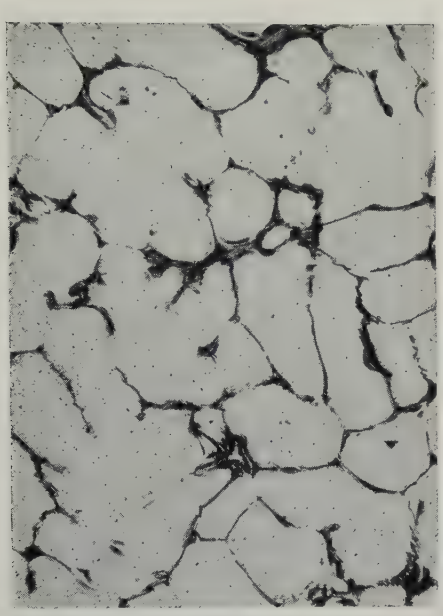
— la granulation est beaucoup plus fine. Le diamètre des grains est d'environ 0,04 mm (*fig.* 10);

— une phase intermétallique serpentiforme est observable aux joints des grains. Son volume apparent est environ quatre fois plus faible que celui de la phase tabulaire visible, à l'état d'équilibre à la température ambiante (*fig.* 11).

Les précipités de zirconium insoluble sont très rares. Les zones centrales ne sont pas nettement en relief par rapport au reste du grain, comme pour un échantillon refroidi lentement.

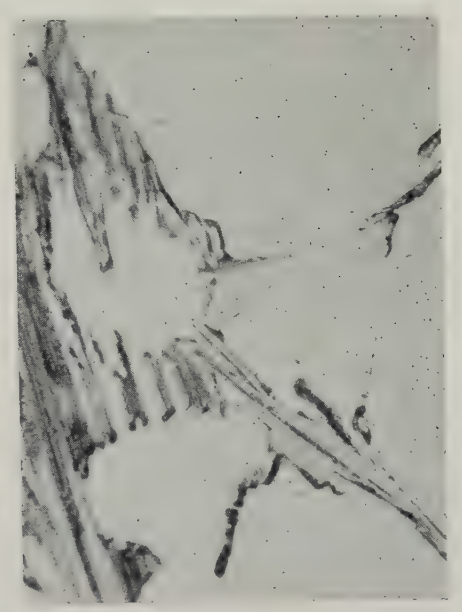
Il est donc vraisemblable que la totalité du zirconium, et une grande partie du thorium, sont restées en solution sursaturée dans le grain.

Notons que la phase intermétallique résiduelle a une morphologie identique à la phase décrite par Fox et Sauerwald dans les alliages pauvres en thorium, comme le TZ6.



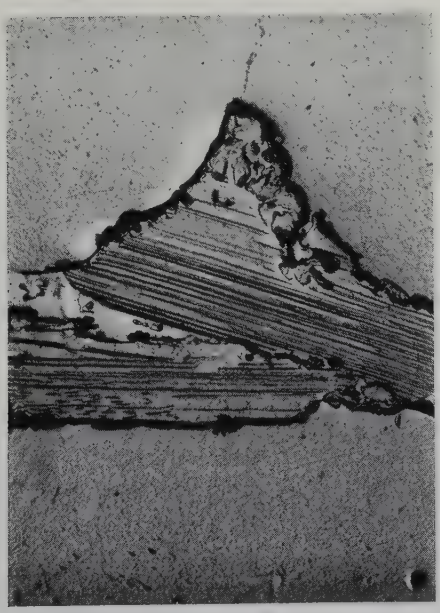
× 120

Fig. 5. — Refroidissement après fusion 100° C/h



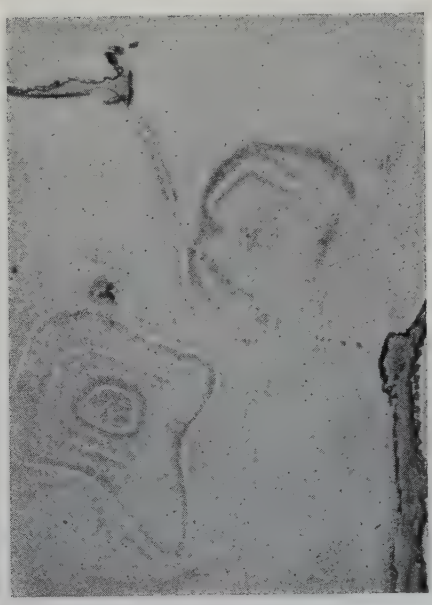
× 1 140

Fig. 6. — Intermétallique à contours aciculaires



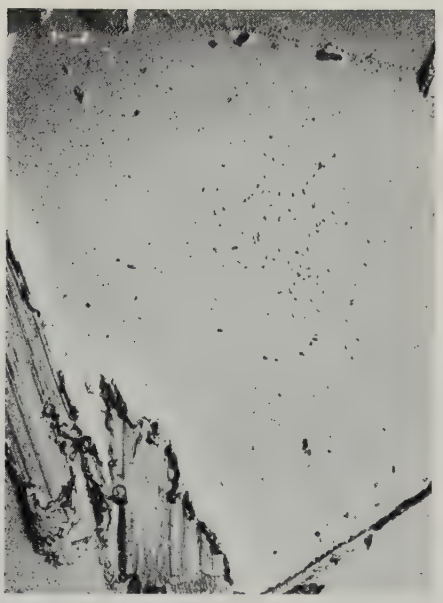
× 6 000

Fig. 7. — Stries dans l'intermétallique



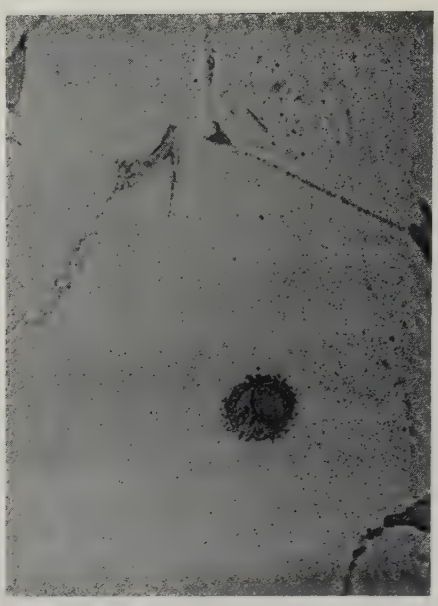
× 1 140

Fig. 8. — Figures centrales (domaine riche en Zr)



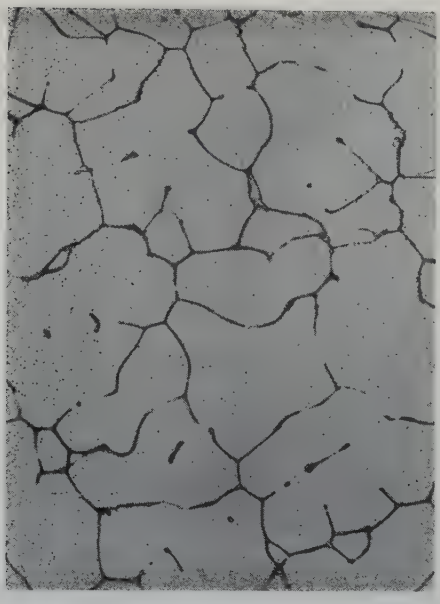
× 5 000

Fig. 9 A. — Précipités au centre d'un grain (état de livraison)



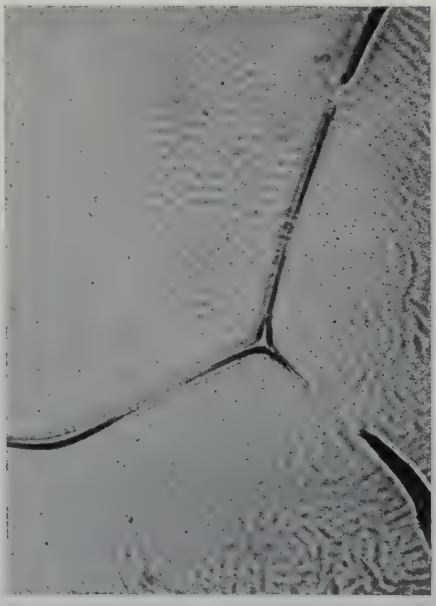
× 1 140

Fig. 9 B. — Gros précipité central (Zr insoluble)



× 240

Fig. 10. — Refroidissement très rapide après fusion. Granulation



× 1 140

Fig. 11. — Intermétallique pour un alliage refroidi très rapidement après fusion

Cette hypothèse est en accord avec le fait qu'un traitement thermique d'une vingtaine d'heures entre 300 et 350° C, suivi d'un refroidissement lent a les effets suivants :

— la phase serpentiforme est remplacée par une phase tabulaire à contours aciculaires;

— de fins précipités sont observables dans le grain, surtout dans une zone annulaire située à mi-chemin du joint du grain et de son centre.

Il semble vraisemblable que deux mécanismes ont eu lieu lors de ce traitement :

a) le thorium, en solution métastable dans la région contiguë au joint du grain, a migré vers la phase intermétallique, également métastable, pour former une nouvelle phase (plus riche en thorium) et stable à la température du traitement. La région contiguë à l'intermétallique est devenue stable et est dépourvue de précipités;

b) il est probable que la zone centrale du grain n'était pas, initialement, sursaturée en thorium, ceci parce que, dans ce domaine, la solution solide était déjà sursaturée en zirconium.

Il convient, en effet, de rappeler que le zirconium diminue notablement la solubilité du thorium [5]. Ainsi, pour un échantillon refroidi lentement, la totalité du thorium insoluble sera rassemblée en fin de solidification dans les espaces intergranulaires et le thorium soluble sera surtout présent dans les régions marginales du grain, la solution solide dans la région centrale étant saturée par le zirconium. Donc, après traitement à 320° C, la zone centrale sera dépourvue de thorium précipité à partir de la solution solide, et l'on observera seulement quelques précipités de zirconium. Par contre, dans la zone médiane du grain, le thorium en solution métastable n'a pu diffuser jusqu'au joint du grain et a précipité *in situ*.

Industriellement l'alliage subit une vitesse de refroidissement après coulée, telle que la structure d'équilibre pour la température ambiante n'est jamais atteinte, cependant la structure n'est pas semblable à celle d'un échantillon trempé.

Ainsi, l'état brut de coulée se rapproche beaucoup de l'état d'équilibre, mais comporte, toutefois, une certaine proportion de phase serpentiforme métastable (*fig.* 12). Nous comprenons alors mieux le rôle du traitement thermique, dit « de livraison », qui consiste précisément en un chauffage de 20 h à 316° C : transformation de la phase serpentiforme résiduelle en un composé intermétallique stable, de forme tabulaire à contours aciculaires, précipitation de thorium (peu importante puisque la masse de thorium en solution sursaturée était initialement faible) dans les zones marginales du grain (*fig.* 13).

Il paraît logique de penser qu'une phase intergranulaire à contours aciculaires gêne plus les déplacements relatifs des grains qu'une phase serpentiforme. De plus, les fins précipités dans le grain peuvent bloquer les glissements intragranulaires. L'amélioration des propriétés en fluage de l'alliage, par l'application du traitement, dit de livraison, est donc logique.

5 **Évolution structurale de l'alliage en fonction de la température.**

L'intérêt d'une telle étude est double :

a) sur un plan théorique, ces données peuvent contribuer à la connaissance d'une partie du diagramme magnésium-thorium-zinc-zirconium;

b) d'un point de vue pratique, la connaissance des causes qui limitent l'emploi de l'alliage, à partir d'une certaine température, fait apparaître les conditions auxquelles devra satisfaire un alliage ayant de meilleures caractéristiques.

Des maintiens de l'alliage à des températures de 250 à 550° C, pour des durées allant jusqu'à 300 h, ont été effectués.

Les échantillons ont été refroidis rapidement.

Les courbes dilatométriques et les observations directes (voir « oxydation ») nous montrent que la durée maximale nécessaire à l'obtention de la structure d'équilibre, à la température considérée, n'excède jamais 50 h.

Les essais ont toutefois été prolongés plus longtemps afin d'étudier la variation de grosseur des grains en fonction de la durée du traitement. Des examens analogues ont eu lieu sur des éprouvettes de fluage (partie de l'éprouvette non déformée) pour des durées de 1 000 h. En aucun cas nous n'avons remarqué un grossissement notable du grain.

Pour le domaine des températures comprises entre la température ambiante et la température du solidus de l'alliage (560°), la structure est biphasée et la seule modification importante concerne la morphologie de la phase intergranulaire.

Même pour des traitements prolongés (300 h) à 400 ou 500° C la solution solide de fond reste hétérogène quant à sa concentration en zirconium — les zones centrales s'attaquant plus difficilement que le reste du grain —, toutefois le contraste entre les parties centrales et marginales est moins accusé. Le traitement a donc un effet légèrement homogénéisant (*fig.* 14).

Jusqu'à 350° l'intermétallique semble conserver la même forme, son volume apparent ne varie sensiblement pas (*fig.* 15).

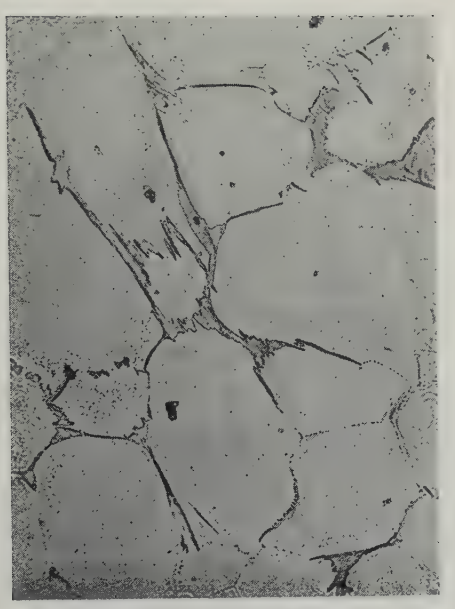
A 350° C, les limites de l'intermétallique se festonnent.

Il semblerait donc que le thorium contenu dans l'intermétallique entre en solution dans le grain d'une manière non négligeable.

Cette hypothèse paraît d'autant plus juste que des précipités sont observables dans le grain lors de l'examen après traitement. Par contre, par examen direct de la structure pendant le traitement, aucune précipitation n'est décelable. Leur présence est explicable en admettant que la solution solide de fond, plus riche en thorium à la température du traitement qu'à la température ambiante, a rejeté celui-ci lors du refroidissement (la vitesse de refroidissement n'étant pas suffisante pour maintenir le thorium en solution sursaturée) (*fig.* 16 et 17).

A 400° C, la morphologie de l'intermétallique est très différente de celle qu'il avait encore à 350° C (*fig.* 18 et 19).

L'intermétallique résiduel a des contours arrondis, son aspect stratifié a totalement disparu.

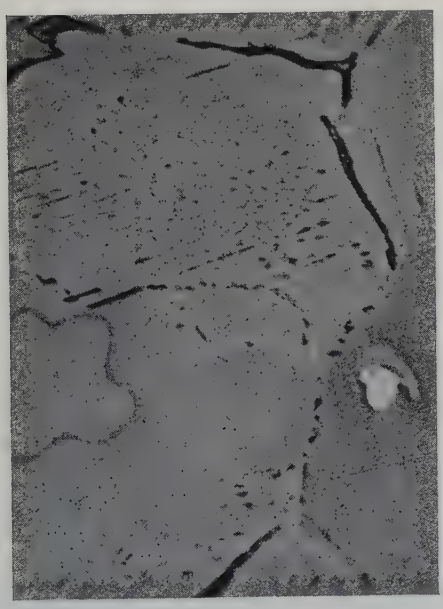


× 350

Fig. 12. — État de livraison

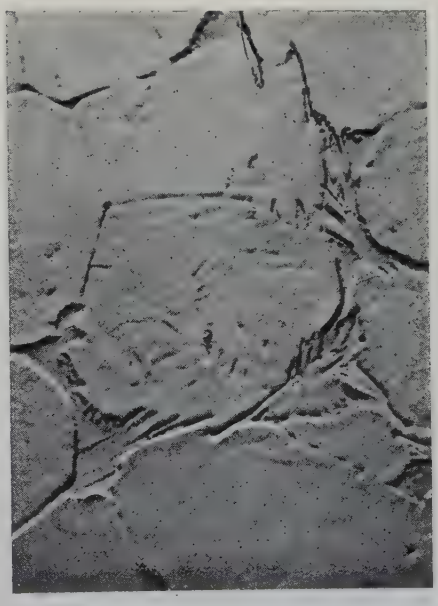
× 7 000

Fig. 13. — Stries dans la solution de fond



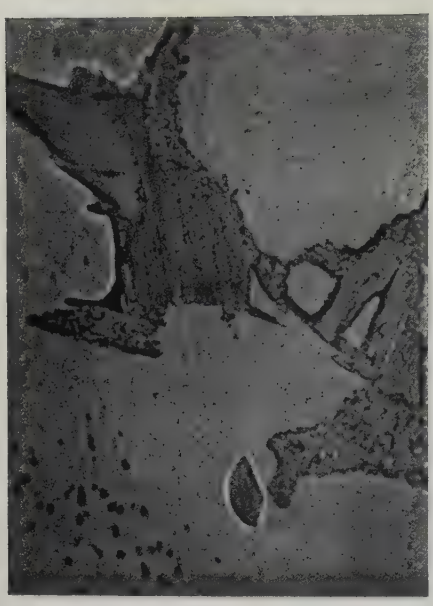
× 1 140

Fig. 14. — 300 h à 300° C, trempé eau.
Précipités dans les zones médianes du grain.
Figures centrales



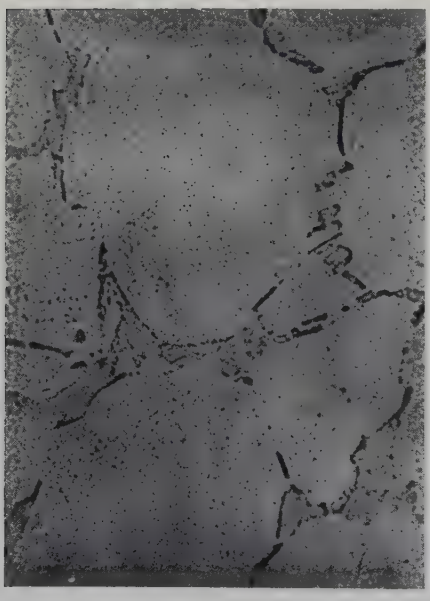
× 680

Fig. 15. — 800 h à 300° C, trempé eau



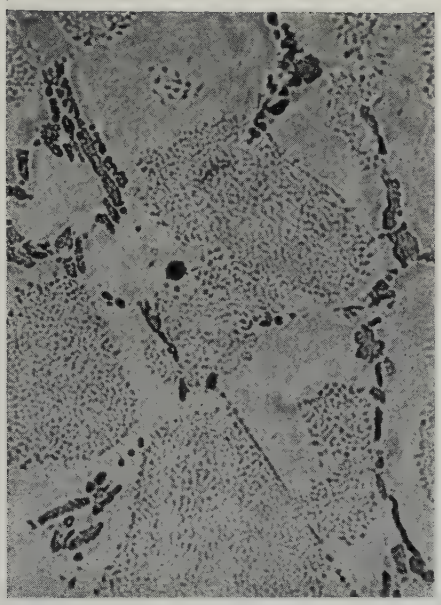
× 1 140
Fig. 16. — 300 h à 350° C, trempé

1 140
Fig. 17. — 300 h à 350° C, trempé



500
Fig. 18. — 300 h à 400° C, trempé

× 4 000
Fig. 19. — 300 h à 400° C, trempé.
Intermétallique

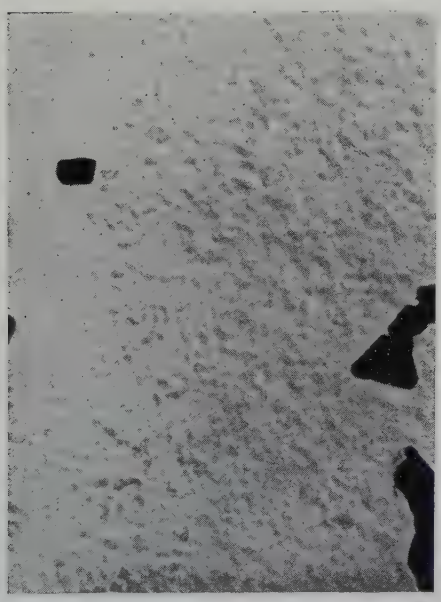


× 500

Fig. 20. — 48 h à 500° C, trempé

× 20 000

Fig. 21. — 48 h à 500° C, trempé.
Intermétallique



× 60 000

Fig. 22. — 48 h à 500° C, trempé.
Précipités (Th insoluble)

× 10 000

Fig. 23. — Paillettes de nitrate de zirconium
(formé lors de l'attaque)

Le volume apparent de l'intermétallique a diminué.

Enfin, pour une température de 500° C, la transformation s'est encore accentuée (*fig.* 20 et 21).

Des précipités semblent être nombreux à l'intérieur du grain pour des examens à des grossissements inférieurs à 2 000. Mais des micrographies effectuées au microscope électronique (*fig.* 22 et 23) montrent que le nombre de précipités est faible, ceux-ci étant confondus avec une précipitation de sels provenant de l'attaque. Il est, à ce sujet, important de souligner que la quantité de précipités est plus faible pour un échantillon traité à 500° et trempé que pour un échantillon traité à 400° et trempé dans les mêmes conditions. Comme il est évident que la quantité de thorium solubilisé à 500° est au moins égale à celle dissoute à 400° C, il faut admettre que la vitesse de refroidissement, dans le premier cas, a été suffisante pour maintenir en solution métastable une certaine partie du thorium.

Quant à l'apparition d'un produit d'attaque parasite, il semble que ce soit un phénomène commun aux alliages contenant plus de 0,5 % de zirconium, et traités à des températures supérieures à 400° et trempés. Ce phénomène a, en effet, été également observé pour un alliage M.S.R. (Mg-Ag 2 %-Zr 0,7 %).

Dans tous les cas, la nature du produit d'attaque est la même (voir p. 51) et les essais radiocristallographiques nous feront supposer à l'existence d'un nitrate de zirconium.

Ceci indiquerait donc que le zirconium a été maintenu en solution sursaturée, l'attaque de cette solution par l'acide nitrique provoquerait alors la formation d'un nitrate de zirconium peu soluble qui se déposerait sur la surface de l'échantillon. Rappelons également qu'un sel analogue se forme lors de l'attaque prolongée en milieu nitrique de l'alliage, quel que soit le traitement subi par celui-ci. Nous verrons toutefois qu'un traitement d'hydruration empêche la formation de ce nitrate, malgré des attaques très prolongées en milieu nitrique, le zirconium, dans ce cas, étant entièrement précipité avant attaque sous la forme d'hydrures.

Enfin, pour des températures supérieures à 530°, on remarque la formation d'une nouvelle phase qui vient partiellement remplacer le composé intermétallique tabulaire. Nous verrons que les essais d'hydruration de l'alliage conduisent au remplacement total de la phase riche en thorium par cette phase, et cela à des températures bien inférieures à 530°.

Cette phase est plus attaquable aux réactifs NO_3H-alcool que la solution solide de fond. Peut-être s'agit-il d'un appauvrissement local intense du composé intermétallique tabulaire, en thorium (*fig.* 24).

En conclusion, la structure micrographique de l'alliage se modifie peu jusqu'à 350-370° C. A partir de cette température la solubilité du thorium dans la solution solide de fond augmente nettement. Mais tout le thorium contenu dans l'alliage (3 %) n'entre jamais en solution avant que celui-ci n'atteigne la température de son solidus.

L'augmentation brusque, vers 350-370°, de la solubilité du thorium provoque une modification de la masse globale de l'ensemble intermétallique (qui comporte la totalité du thorium hors solution) et de sa morphologie.

En particulier, l'intermétallique ne forme plus un réseau continu autour de chaque grain et ses bords ne sont plus aciculaires, mais arrondis. La structure obtenue ne paraît donc pas favorable à l'obtention de bonnes caractéristiques en fluage. Notons, de plus, que des précipités (thorium) existaient en phase dispersée dans le grain à l'état dit « de livraison ». Il est évident qu'une augmentation de la solubilité du thorium aura non seulement pour effet de décomposer partiellement la phase intergranulaire, mais aussi, et plus aisément, de soluter ces petits précipités dispersés dans la solution solide.

× 4 000

Fig. 24. — 48 h à 540° C, trempé.
Phase intergranulaire très attaquable

6 **Essais de microdureté.**

Parallèlement à chaque observation micrographique des essais de microduretés ont été effectués.

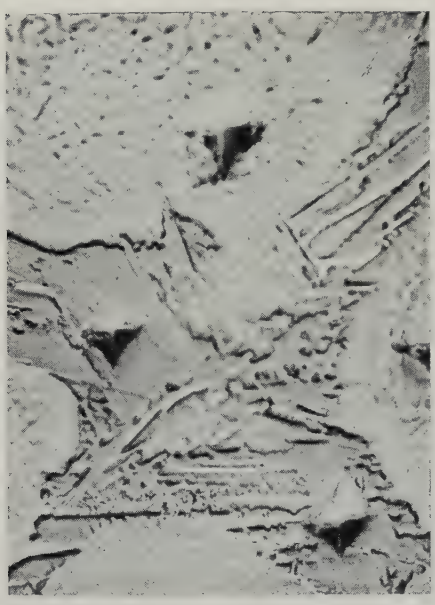
Nous avons préféré inclure ces résultats à l'étude métallographique plutôt qu'en exposer les conclusions dans le chapitre « Essais mécaniques ».

Les microduretés ont été faites à l'aide d'un microduromètre Reichert.

La charge choisie était de 5 g, le nombre de mesures était au moins de cinq par essai.

État de livraison.

La dureté de la solution solide constituant le grain est à peu près équivalente quelle que soit le domaine visé : zone voisine du joint du grain, zone de précipitation, zone centrale. Les différences relevées sont de l'ordre de la dispersion possible des résultats.



× 1 140

Fig. 25. — Microduretés sur alliage traité 300 h à 350° C, trempé

× 1 140

Fig. 26. — Microduretés sur alliage traité 300 h à 400° C, trempé

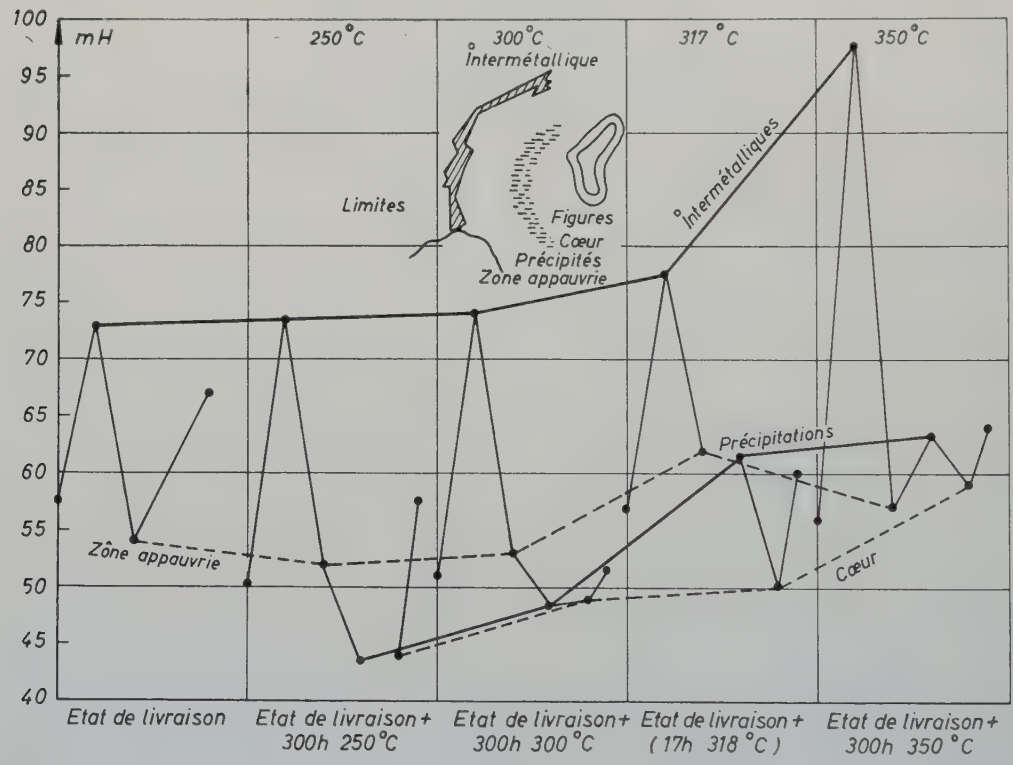


Fig. 27

Par contre, la phase intermétallique à une dureté nettement plus élevée.

— La dureté de l'intermétallique est sensiblement constante pour les traitements correspondant à des températures inférieures à 350° C.

— A 350° C la dureté de l'intermétallique a augmenté d'environ 10 %.

Pour les températures supérieures à 350° les mesures sont plus délicates.

Le volume apparent de la phase ayant diminué, les surfaces à examiner sont réduites et l'empreinte intéresse souvent à la fois le composé intermétallique et la solution solide de fond. Cette dernière ayant toujours une dureté nettement inférieure à la phase intermétallique les mesures ne peuvent être entachées que d'une erreur par défaut. Or, dans la plupart des cas, les lectures obtenues conduisent à des duretés systématiquement plus élevées que celles trouvées sur les échantillons traités à des températures inférieures à 350° C (*fig.* 25 et 26).

L'ensemble de ces résultats est exposé *figure* 27.

III. - STRUCTURES, RÉPARTITION ET COMPOSITIONS DES PHASES CONSTITUTIVES DE L'ALLIAGE A DIVERSES TEMPÉRATURES

Ces essais ont pour but de préciser quantitativement les renseignements fournis qualitativement par l'observation micrographique. Les phases présentes à différentes températures ayant été différenciées et examinées lors de l'étude métallographique de l'alliage (chapitre précédent), il est nécessaire de réunir le maximum d'informations sur la structure de ces phases : leur composition, leurs masses relatives dans l'alliage.

Néanmoins, il était intéressant, avant d'aborder de tels essais, de vérifier, par des méthodes très différentes quant à leur principe, les résultats obtenus par métallographie. Ces méthodes peuvent, entre autres, éviter les difficultés d'interprétation inhérentes à des paramètres tels que l'état de surface des échantillons et les conditions de l'attaque micrographique.

1 — Microradiographie.

Cette technique consiste dans la transmission d'un faisceau de rayons X à travers une lame mince du matériau à étudier. Il importe que l'épaisseur moyenne de la lame soit nettement inférieure à l'épaisseur moyenne d'un grain. Nous avons vu que la dimension de ceux-ci était voisine de 0,1 mm. La lame est amincie par polissage mécanique jusqu'à une épaisseur de 0,07 mm en évitant le plus possible l'écrouissage de l'échantillon. Il est possible d'éliminer la couche écrouie et de parfaire l'amincissement en plaçant la lame en anode dans un bain de polissage électrolytique ou, encore, en l'attaquant uniformément par flottation sur un réactif de brillantage.

Un facteur important réside dans le choix d'une émulsion photographique adéquate. Il importe que l'émulsion soit suffisamment sensible afin que l'essai ne conduise pas à des temps de pose prohibitifs, mais que, d'autre part, l'émulsion possède le grain le plus petit possible. L'émulsion type Lippman répond à cette condition (définition = 1 000 traits/mm).

Le contraste entre les constituants et la solution solide de fond est d'autant plus grand que les coefficients d'absorption des différentes phases, pour une longueur d'onde déterminée, sont très différents. Mais il convient que les discontinuités d'absorption du magnésium d'une part, et d'autre part du thorium et du zirconium, soient les plus proches possibles et que l'on puisse utiliser une anticathode dont la longueur d'onde du rayonnement se trouve entre les deux discontinuités. Malheureusement la discontinuité d'absorption du magnésium est placée vers les très grandes longueurs d'onde et, au contraire, les valeurs de ces grandeurs pour le thorium et le zirconium sont respectivement de : 0,112 Å et 0,687 Å. A défaut, le choix d'une longueur d'onde importante (rayonnement anticathode de fer : 1,932 Å) évite l'excitation de fluorescence des phases et augmente, par conséquent, la définition.

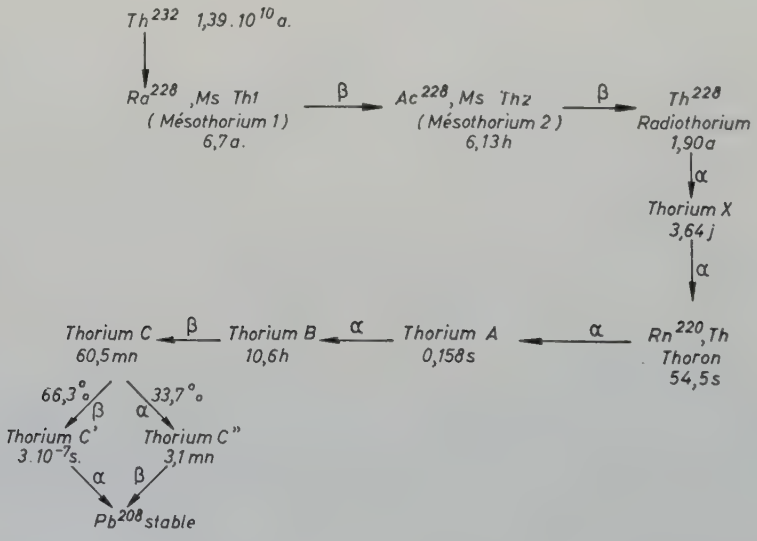
× 800

Fig. 28. — Microradiographie sur état de livraison

Les clichés obtenus présentent une similitude avec les micrographies quant à la répartition des phases intergranulaires quel que soit le traitement thermique considéré (*fig.* 28). Toutefois, l'échantillon ayant une épaisseur non négligeable et la source ne pouvant être considérée comme ponctuelle, les images obtenues ne sont pas très nettes.

2 **Autoradiographie.**

Le thorium 232 possède une légère radio-activité α comme le montre le schéma de désintégration suivant :



La technique de l'autoradiographie a déjà été appliquée avec succès à l'examen de la structure de certains alliages. Mais ce fut seulement en 1956 que K. Wolsberg [15] employa cette méthode à l'étude de l'alliage magnésium-thorium.

I. Joliot-Curie [16] a montré que l'activité du thorium en fonction du temps passait par un maximum correspondant à la cinquantième année de vie, et qu'elle restait très faible pendant les premières années.

Dans notre cas, l'alliage élaboré depuis trois ans ne se trouvait donc pas dans les conditions optimales d'activité.

La technique de l'essai consiste à appliquer sur la surface à examiner, préalablement polie spéculairement, un film sensible. Cependant, il est nécessaire d'interposer entre la couche de bromure d'argent et l'alliage une pellicule protectrice, afin d'éviter la corrosion de l'alliage au contact des sels d'argent. Cette couche isolante doit être, à cause des raisons précitées, absolument imperméable, mais son épaisseur ne doit pas être supérieure à 2 μ de façon à ne pas arrêter la totalité des particules α émises. En principe, les temps d'exposition sont de l'ordre d'un mois.

Après développement il est intéressant d'observer simultanément, au microscope, le lieu des impacts de particules et la structure sous-jacente. Ainsi peut-on localiser les zones de ségrégation en thorium.

Les clichés obtenus sont identiques à ceux présentés par K. Wolfsberg. Les traces de particules α sont visibles, mais il semble difficile de lier leurs positions à la répartition des phases intermétalliques. La quantité de particules émises est trop faible pour avoir une image suffisamment statistique. Des temps d'exposition plus grands (trois mois) n'ont pas apporté une nette amélioration. Il faut donc, sans doute, admettre que l'activité du thorium était, dans ces conditions, insuffisante. Une activation à la pile atomique est seulement possible pour des alliages binaires magnésium-thorium. Mais dans notre cas l'alliage comportant, en outre, du zirconium, du zinc et des impuretés telles que le fer et le cuivre, certains de ces éléments posséderaient une radio-activité non négligeable et durable, et empêcheraient toute tentative de localisation du thorium.

3 — **Dilatométrie.**

Ces essais ont pour but de préciser les phénomènes qui interviennent entre la température ambiante et la température du solidus de l'alliage :

— modification brutale de la structure par passage d'un domaine biphasé à un domaine monophasé;

— variation progressive de la solubilité d'un des constituants.

Ces essais ont été effectués avec un dilatomètre à amplification optique ($\times$ 400) système Chevenard.

Il est difficile d'obtenir de bons résultats pour des essais à des températures supérieures à 400°. En effet, dans ces conditions, l'éprouvette tend à fluer sous la pression, quoique faible, des palpeurs du trépied optique :

— courbes dilatométriques $1 = f(\theta)$.

Aucune anomalie n'est décelable dans le tracé de la courbe même pour des vitesses de chauffage faibles :

— dilatométrie isotherme $1 = f(t)$.

Ces courbes ont été tracées pour des températures de 200, 350, 380 et 400° C.

Toutes les courbes traduisent une faible augmentation du volume spécifique de l'alliage. Cette augmentation est nettement plus importante pour 380 et 400° C que pour les températures moins élevées. L'expansion n'est jamais immédiate dans le temps, le temps nécessaire à la stabilisation est d'environ 30 h à 400° C.

Pour conclure, l'examen des courbes $1 = f(\theta)$ et $1 = f(t)$ nous incite à penser que l'alliage ne subit pas de modification brutale de sa structure à une température déterminée. La droite figurative de l'alliage, dans le diagramme magnésium-thorium-zinc-zirconium demeure, au moins jusqu'à 400° C, dans le même domaine physico-chimique. Cependant, il semble bien que la solubilité d'un des constituants varie en fonction de la température. Cette mise en solution nécessiterait toujours une durée élevée de traitement (plusieurs dizaines d'heures).

En supposant que l'élément ayant une solubilité variable soit le thorium, son mécanisme de mise en solution doit être fonction de la vitesse de diffusion du thorium dans la solution solide contiguë à la phase en voie de dissolution. Or, la vitesse de diffusion du thorium est vraisemblablement très faible, le rayon ionique de cet élément étant important (3,5 Å). Enfin, la variation de l'amplitude du phénomène semble indiquer que la quantité solutée est faible jusqu'à 380° C et augmente sensiblement au-delà de cette température.

4 Détermination des concentrations relatives des phases et de leurs compositions respectives en fonction du traitement thermique subi par l'alliage.

Les phases ayant été identifiées à différentes températures, il convient de pouvoir répondre à deux questions :

a) à une température déterminée, l'alliage étant à son état d'équilibre, quel est le pourcentage pondéral de chaque phase ?

b) dans ces mêmes conditions, quelles sont les compositions de chacunes des phases ?

En fait, le phénomène essentiel étant la variation structurale de la phase intermétallique intergranulaire et corrélativement les modifications de la solution solide de fond, seules les données relatives à ces deux phases sont intéressantes.

A. — Variation en fonction de la température du pourcentage pondéral de la phase intergranulaire.

La méthode la plus directe consisterait à séparer par une attaque sélective la phase intermétallique principale et à en déterminer la masse. Nécessairement, cette opération serait effectuée sur un échantillon traité à la température considérée et trempé. On a vu que la trempe maintient bien à la température ambiante la structure de l'intermétallique telle qu'elle existe à plus haute température. Mais une partie du thorium

soluté précipite lors du refroidissement sous la forme de petits constituants dispersés dans le grain. Or, il est évident qu'un réactif capable de dissoudre la solution de fond sans attaquer notablement la phase intergranulaire riche en thorium, laisserait également inattaqués les petits constituants riches en thorium. De plus, d'autres constituants intermétalliques tel que le zirconium seraient peut-être également inattaqués. Ainsi la masse des précipités ne serait pas équivalente à la masse totale du composé intergranulaire, mais comprendrait, en outre, d'autres phases. Il faut également remarquer qu'un réactif d'attaque sélective n'est jamais parfaitement spécifique et, qu'en fait, la vitesse d'attaque du constituant à conserver n'est jamais nulle. Pour conclure, on ne peut espérer par cette méthode atteindre une valeur, ne serait-ce qu'approximative, de la masse recherchée.

Une autre méthode consiste en une évaluation du volume de la phase considérée. Mais il est évident qu'il n'y a rapport direct entre le volume de la phase et sa concentration dans l'alliage, que dans la mesure où la densité de cette phase est pratiquement invariante.

Les essais de radiocristallographie permettent d'apprécier la variation de volume, due à une modification des paramètres de la phase considérée, en fonction des traitements thermiques, et conduisent donc à la connaissance de sa densité.

Dans ces conditions, il est alors possible de relier les pourcentages volumiques aux concentrations pondérales, le pourcentage volumique de la phase intergranulaire pour des échantillons traités à 500°, 400°, 300°, état de livraison, a été déterminé.

La méthode de détermination du pourcentage volumique de la phase considérée consiste en la mesure, sur une coupe de l'alliage (donc une micrographie), de l'aire totale occupée par la phase intermétallique rapportée à la surface totale de la coupe. Si le nombre de grains intéressé est grand, la mesure est assez précise. L'évaluation du rapport des surfaces est fait par découpage de l'image des constituants sur un agrandissement photographique important.

Les résultats sont les suivants :

θ ambiante : 10,2; 300° : 6,44; 400° : 4,1; 500° : 3,8.

B. — Compositions des phases en fonction de la température.

De telles déterminations impliquent, soit une séparation préalable des phases, soit l'emploi d'une méthode de micro-analyse.

5 **Micro-analyses (micro-étincelage spectrographique).**

Une des meilleures méthodes est l'emploi d'une microsonde électronique de Castaing. Mais le nombre des appareils en service étant très faible et, d'autre part, la méthode n'étant pas adaptée aux analyses de constituants comprenant des éléments de numéros atomiques petits comme le magnésium ou, au contraire, très élevés comme le thorium, il nous a fallu utiliser d'autres moyens d'investigation.

L'analyse spectrographique ponctuelle nous a paru, *a priori*, une solution intéressante. Notons dès à présent que cette méthode n'a pas permis d'obtenir des résultats exploitables, mais qu'il nous a paru utile d'en décrire succinctement le principe, son utilisation pouvant être envisagée avec succès pour la micro-analyse d'autres alliages.

Le procédé consiste en l'obtention d'un impact d'étincelle d'un volume minimal. Pour cela on focalise le flux par l'orifice d'un rubis de précision (⌀ intérieur 80 μ) (*fig.* 29).

Des conditions électriques particulières ont permis d'obtenir des impacts de profondeur maximale inférieurs à 20 μ et d'un diamètre superficiel qui n'excédait pas 40 μ. Un tel impact intéressait alors le centre du grain de l'alliage en excluant les zones intergranulaires. Mais les potentiels d'excitations particulièrement élevés dans le cas du thorium n'ont pu être atteints, compte tenu des conditions électriques imposées

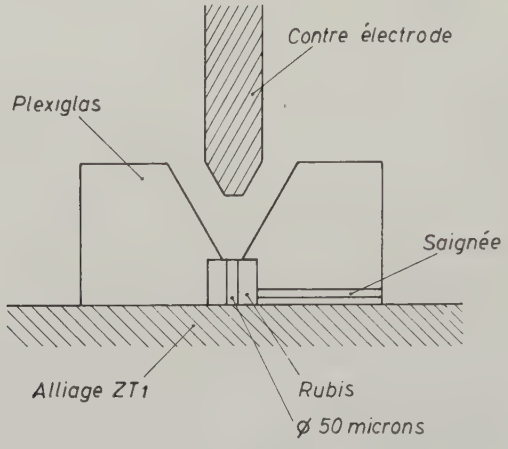


Fig. 29
Dispositif pour micro-étincelage par spectrographie

par la focalisation. Le positionnement de l'impact par rapport à la structure était obtenu par réglage de l'ensemble contre-électrode/rubis sous un microscope.

6 Analyses sélectives.

La séparation sélective des différentes phases constitue la première difficulté. Nous avons vu que les solutions nitriques diluées laissaient pratiquement inattaqués les constituants riches en thorium ou en zirconium et, par contre, dissolvaient aisément la solution solide de fond riche en magnésium. Les conditions qui rendent impossible la détermination de la masse globale de la phase intergranulaire (voir p. 25) empêcheront également l'analyse directe de cette phase; la seule phase analysable est donc la solution solide de fond.

Pour un alliage à l'état d'équilibre à la température ambiante l'analyse pourra donner le pourcentage des éléments solutés dans cette phase et, par déduction, la quantité de thorium contenue dans la phase intermétallique. Mais le même essai sur un échantillon traité à une température de 400° C ne pourra, en aucune façon, donner la composition de la solution solide en équilibre à la température de 400° C. On a, en effet, vu précédemment qu'une trempe, même brutale, ne maintenait pas la totalité du thorium en solution sursaturée à la température ambiante et que cet élément précipitait en phase dispersée dans le grain lors du refroidissement. Il est donc probable que les concentrations en thorium de la solution solide, déterminées sur des alliages traités à

haute température, soient, dans n'importe quel cas, semblables. Nous verrons plus loin qu'il en est effectivement ainsi.

Mode opératoire.

Afin de limiter les risques d'une attaque non négligeable des constituants riches en thorium les dissolutions ont été effectuées par immersions successives et de faibles durées. Les surfaces de l'échantillon sont préalablement polies électrolytiquement. L'échantillon est pesé avant essai, puis attaqué (alcool éthylique-NO_3H 0,25 %) de telle façon que le creux obtenu après attaque n'ait pas une profondeur supérieure à 7 μ; la solution est recueillie et l'échantillon repoli, pesé et réattaqué. Après six opérations successives on recueille quelques centimètres cubes d'une liqueur titrant 1 mg/cm³ de l'alliage.

Plusieurs méthodes analytiques peuvent être employées.

Les concentrations des solutions à analyser peuvent conduire, *a priori*, à l'emploi de méthodes polarographiques, mais les potentiels de décharge, trop négatifs du thorium et du zirconium excluent cette éventualité. Aussi des méthodes spectrographiques ont-elles été retenues.

En spectrographie, plusieurs modes opératoires peuvent être envisagés :

a) *Méthode de la goutte.*

Dépôt d'un nombre déterminé de gouttes sur une électrode de graphite imprégnée (pour empêcher la pénétration), séchage par conduction et étincelage par contre-électrode.

Le spectre obtenu est exploitable, sauf en ce qui concerne le thorium dont les raies caractéristiques sont très peu intenses.

b) *Méthode porous-cup.*

L'électrode est constituée d'un cylindre de graphite creux dont l'extrémité inférieure est de porosité connue et reproductible. Le liquide diffuse à travers la paroi inférieure, sur laquelle jaillit l'étincelle. Les courbes d'étalonnage ont été effectuées à partir de solutions synthétiques à teneurs variables en éléments cherchés.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	Th %	Zn %	Zr %
Solution solide de fond de l'alliage à l'état dit de livraison	0,40	2,35	0,45
Solution solide de fond de l'alliage traité 96 h à 400° et trempé	0,40	2,35	0,40

Rappelons que la composition globale de l'alliage, déterminée par analyses chimiques et spectrographiques, était la suivante :

Th %	Zn %	Zr %	Mg %	Fe + Cu %
2,80	2,30	0,75	R	< 0,05

Ces résultats montrent que la totalité du zinc contenu dans l'alliage est entièrement dissous dans la solution solide de fond dès la température ambiante. Notons, à ce propos, que Chadwick [17] et Schmidt [18] indiquaient une solubilité maximale de 2,5 % pour le zinc dans le magnésium à la température ambiante.

La moitié seulement du zirconium est en solution (0,4 %).

La solubilité du thorium dans la solution solide de fond n'est que de 0,4 % à la température ambiante.

7 Radiocristallographie.

Des essais radiocristallographiques ont été effectués sur des échantillons ayant subi différents traitements thermiques; les essais ont été effectués, soit sur l'échantillon à l'état massif, soit sur les phases insolubilisées après une attaque sélective. Ces précipités peuvent, comme nous l'avons vu, comprendre plusieurs phases, mais ils ne contiennent, en aucune façon, la solution solide de fond. Dans ce cas, le dépouillement des clichés est facilité, car pour des échantillons massifs la solution solide de fond est, en pourcentage, trop élevée par rapport aux autres phases.

La méthode utilisée est celle de Debye-Sherrer. Dans le cas d'échantillons massifs, l'échantillon est constitué par une aiguille amincie et polie électrolytiquement.

Les résultats sont les suivants :

ÉTAT DE LIVRAISON	PHASE HEXAGONALE en proportion importante	PHASE CUBIQUE à faces centrées	PHASE HEXAGONALE (en faible proportion)	PHASE HEXAGONALE
Alliages à l'état d'équilibre à la température ambiante	$a = 3,21$ $c = 5,20$	$a = 4,10$	$a = 3,30$	
Alliage traité 96 h à 400° C puis trempé ..	$a = 3,21$ $c = 5,22$	$a = 3,78$	$a = 3,30$	
Alliage traité 48 h à 500° C puis trempé ..	$a = 3,21$ $c = 5,22$	$a = 3,78$	$a = 3,30$	
Alliage traité 48 h à 540° C puis trempé ..	*idem*	*idem*	*idem*	$a = 3,64$ $c = 5,97$
Alliage refroidi très rapidement après fusion	$a = 3,21$ $c = 5,22$	$a = 5,10$		

Ces résultats permettent de dégager les conclusions suivantes :

— la maille du constituant principal de l'intermétallique est du type cubique à faces centrées. Son paramètre varie avec la température, la variation du volume spécifique entre la température ambiante et 500° C est de 7,4 %. Cette variation correspond à une contraction de la maille.

Ce constituant, dans le cas d'un refroidissement rapide de l'alliage après fusion, a une structure analogue au thorium pur (c.f.c. : $a = 5{,}08$). Un refroidissement lent conduisant à un composé ayant une maille de paramètre nettement inférieur, il est vraisemblable que, dans ce dernier cas, on a formation, lors de la solidification, d'une solution solide ayant le réseau cubique faces centrées du thorium dans lequel sont substitués des atomes de magnésium. Ceux-ci ayant un rayon ionique nettement plus faible que le thorium, la solution solide obtenue aura une maille de dimensions plus faible que le thorium pur. Ce phénomène est évidemment escamoté dans le cas d'un refroidissement rapide après fusion.

Il n'est pas observé de variations sensibles du paramètre de la solution solide de fond, quel que soit le traitement thermique subi par l'alliage. Ceci s'explique, si l'on se souvient que la phase considérée n'est pas celle existant à la température du traitement, le thorium soluté à haute température ayant précipité lors du refroidissement.

La phase de réseau hexagonal ($a = 3{,}30$) observable dans tous les échantillons sauf pour les alliages refroidis très rapidement après fusion, est sans doute constituée par du zirconium insoluble. Rappelons que les observations micrographiques nous avaient conduit à noter l'absence de précipités de zirconium au centre du grain dans le cas d'un alliage trempé après fusion.

Enfin, pour l'échantillon traité à une température de 530° C, une nouvelle phase apparaît et il est probable qu'il s'agisse de la phase intergranulaire visible en micrographie pour le même traitement, et que nous avions supposé être issue d'un appauvrissement local important du composé intergranulaire tabulaire de réseau cubique faces centrées ($a = 3{,}78$).

IV. — ESSAIS MÉCANIQUES

Dès 1954, le Service Technique de l'Aéronautique a commencé l'étude des caractéristiques mécaniques d'alliages de magnésium susceptibles d'utilisations à des températures comprises entre 100 et 350° C. Les résultats de ces essais furent exposés aux « Journées d'Automne de la Métallurgie » en 1955 (1). Les essais que nous avons entrepris plus récemment donnèrent des résultats identiques à ceux trouvés en 1954, quoique les deux alliages expertisés soient quelque peu différents quant à leur composition (premier alliage : Th : 2,85; Zn : 2,3; Zr : 0,66). Dans certains cas, l'examen des cassures, sur des éprouvettes rompues lors d'essais de fluage, a montré que le départ de la fissure avait lieu dans une zone de l'éprouvette dont la surface était particulièrement oxydée. Notons que précisément les durées de vie des éprouvettes ayant présenté cette anomalie étaient nettement plus faibles que la moyenne. Aussi, il paru probable, dans certains

(1) MM. Sertour et Le Gall. — *Étude comparative de la résistance à chaud de plusieurs alliages industriels à base de magnésium.*

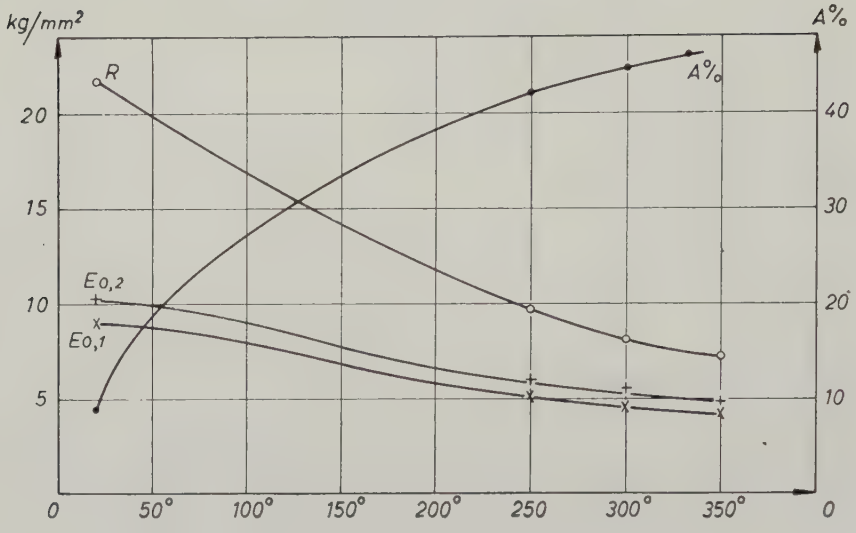


Fig. 30. — Caractéristiques mécaniques, température (ZT1)

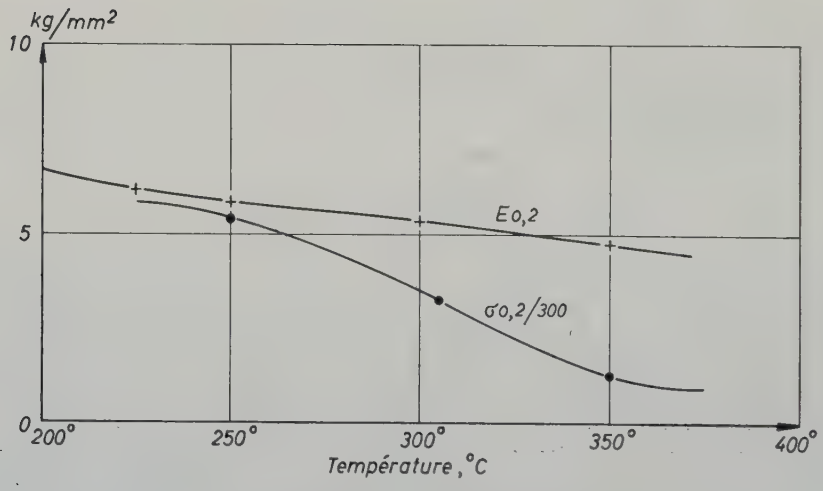


Fig. 31. — Caractéristiques en fonction de la température (ZT1)

cas, que les caractéristiques en fluage de l'alliage ZT1 soient fonction non seulement de la structure de l'alliage à la température considérée, mais aussi et peut-être surtout, de phénomènes superficiels d'oxydation. Cette hypothèse fut un des motifs du choix du sujet de cette étude et nous verrons, dans la dernière partie de ce travail, quels sont la nature et l'importance des phénomènes d'oxydation.

1 Essais de dureté.

Ces essais furent exécutés grâce à une machine Dia-Testor dans les conditions suivantes :

bille : 2,5 mm; charge : 31,25 kg.

Quel que soit le traitement thermique subi par l'alliage, les valeurs de HB sont comprises entre 55 et 50 unités Brinnell.

2 Essais de traction.

La *figure* 30 donne les valeurs de R, A % et $E_{0,2}$ pour des essais de traction effectués à 50, 100, 150, 200, 250, 300 et 350° C. Au-dessus de 350° C les caractéristiques diminuent très nettement.

3 Essais de fluage.

Des essais ont été effectués à 250, 300 et 350° C sous des charges variables pour des durées pouvant aller jusqu'à 1 000 h. La *figure* 31 présente les caractéristiques 0,02/300 et $E_{0,2}$.

V. — CONCLUSIONS

Les essais effectués permettent de dégager les conclusions ci-après.

L'alliage, dans le domaine de température compris entre la température ambiante et la température de son solidus comporte toujours deux phases principales :

a) une solution solide de fond, riche en magnésium et qui cristallise dans le système hexagonal (sol α).

A la température ambiante, cette phase contient : la totalité de zinc (2,3 %), 0,4 % de zirconium et 0,4 % de thorium. La solubilité du zirconium augmente un peu avec la température. Sa répartition dans la solution de fond est hétérogène. Ainsi, le centre du grain a-t-il une concentration plus forte en zirconium que les zones marginales.

La solubilité du thorium croît avec la température.

La courbe limitant le domaine α du domaine biphasé $\alpha + \beta$, dans le diagramme magnésium-thorium-zinc-zirconium (en négligeant la variation de solubilite du zirconium, peut être tracée à l'aide des résultats des analyses radiocristallographiques (p. 28), des analyses sélectives (p. 27), et des mesures volumiques (p. 25).

Cette courbe (*fig.* 32) montre que la solubilité du thorium dans la solution de fond varie peu jusqu'à 350° C, puis croît nettement au-dessus de cette température;

b) une solution solide (phase β) localisée aux joints des grains. Il est possible que cette phase ne constitue pas l'unique composant de la masse intermétallique, intergranulaire, mais qu'elle soit associée avec une très faible proportion de phase α, le tout constituant un eutectique. Mais à cause de la forte teneur en phase β de cet intermétallique biphasé, les propriétés de ce dernier, en fonction de la température, seront essentiellement

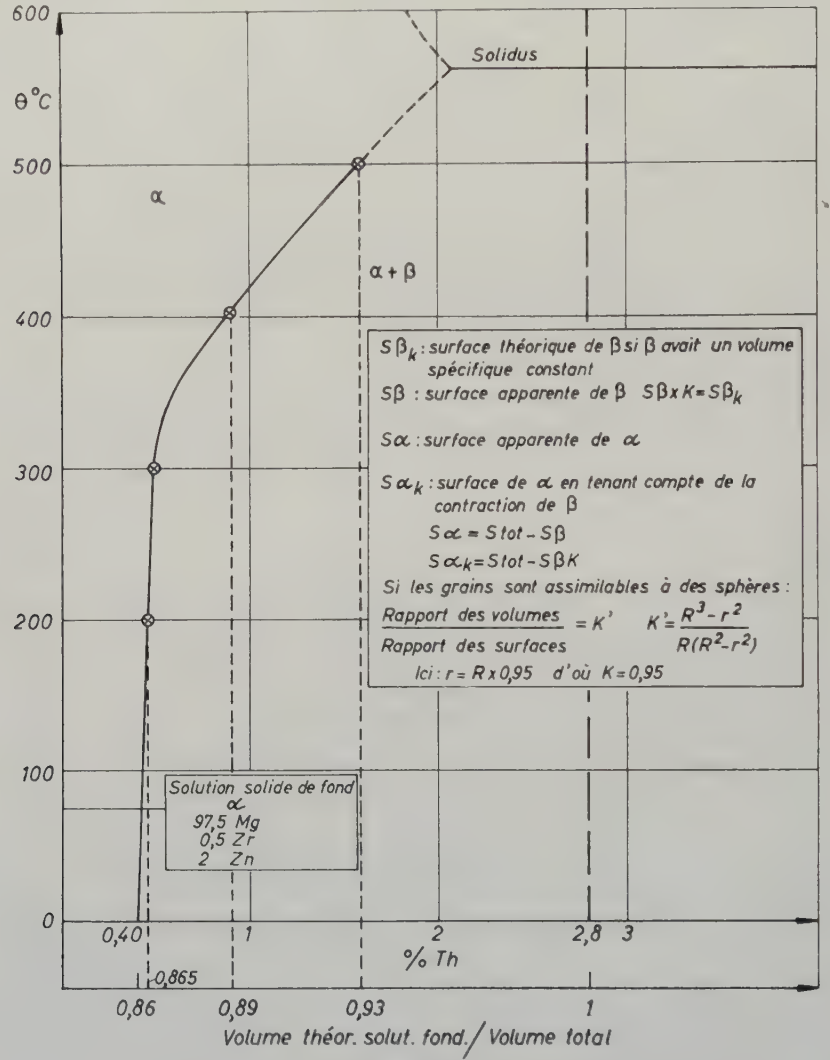


Fig. 32

dues à l'évolution de la phase β. La phase β cristallise, comme le thorium, dans le système cubique à faces centrées, mais avec un paramètre de maille nettement plus faible. (A la température ambiante : 4,1 Å au lieu de 5,08 Å.) Cette solution s'enrichit en magnésium en fonction de la température et, par conséquent, le paramètre de la maille diminue avec la température (3,78 Å à 500° C). Micrographiquement cette évolution de la phase β se traduit par une modification morphologique de l'ensemble intergranulaire : tabulaire stratifié, à contours aciculaires à la température ambiante, il devient tabulaire à contours très arrondis au-dessus de 400° C.

L'enrichissement très marqué de la phase α en thorium, pour des températures supérieures à 350° C, a pour conséquence une diminution notable de la masse de β, qui déterminait, à la température ambiante, l'existence d'un réseau intermétallique continu aux joints des grains. Aussi, dès 450° C, l'ensemble intermétallique résiduel est-il très discontinu.

L'alliage devant ses bonnes caractéristiques en fluage aux basses températures à la morphologie de l'ensemble intergranulaire (continu et à contours aciculaires), on conçoit qu'au-dessus de 350° C, la morphologie et la répartition de cet ensemble étant différent, l'on assiste à un effondrement des caractéristiques mécaniques de l'alliage.

Enfin, pour des températures voisines de la température du solidus de l'alliage (540° C) il y a formation, à partir de la solution solide intergranulaire β, d'une nouvelle phase cristallisant dans le système hexagonal (a_0 3,64). Cette phase semble issue d'un appauvrissement local important de β en thorium. Nous retrouverons cette phase lors de l'étude de l'hydruration de cet alliage.

Ces conclusions résultent de l'examen de structures à l'état d'équilibre aux températures considérées. Un refroidissement rapide après fusion conduit à des structures très différentes de celles correspondant à l'état d'équilibre. En particulier, la solution solide de fond se trouve sursaturée en zirconium et en thorium. Par contre, le composé intergranulaire d'une masse totale réduite est constituée de thorium pur. Un traitement thermique de 20 h à 320° C déplace le thorium en excès dans la solution solide. Une partie de celui-ci diffuse vers le joint du grain pour constituer avec le thorium insoluble la phase β, et une autre partie précipite dans le centre du grain en phase très dispersée. Le zirconium semble difficilement déplaçable. La dimension des grains pour un refroidissement rapide après fusion est nettement plus faible qu'après un refroidissement lent $\left(\begin{smallmatrix}\varnothing\\4\end{smallmatrix}\right)$. Le traitement thermique de régénération (20 h à 300-350° C) ne modifie pas la grosseur du grain.

Le zirconium abaisse la solubilité du thorium dans la solution.

Il semblerait donc intéressant d'élaborer des alliages ayant les caractéristiques suivantes :

a) avec une teneur plus importante en thorium. La phase intergranulaire occuperait alors un volume plus grand, et malgré l'accroissement de solubilité du thorium dans α, la masse résiduelle de β formerait peut-être encore un réseau continu aux joints des grains, d'où augmentation à une température déterminée des caractéristiques en fluage du nouvel alliage par rapport au ZT1 classique;

b) la solubilité du thorium dans la phase α étant limitée par la concentration du zirconium de cette phase, il pourrait être intéressant de sursaturer la solution α en zirconium par un refroidissement rapide après fusion. Ce traitement aurait, en outre, l'avantage de donner à l'alliage un grain plus fin. Un traitement de régénération de α serait alors nécessaire : soit 20 à 50 h de 300 à 350° C. Évidemment la vitesse de refroidissement après fusion doit être telle qu'elle ne conduise pas à des tapures dans les pièces élaborées.

Nous verrons que ces suggestions peuvent également être formulées en conclusion de l'étude des phénomènes d'oxydation de cet alliage.

HYDRURATION DE L'ALLIAGE ZT1

I. — GÉNÉRALITÉS

Les travaux de Mallet et Albrecht [19], Gulbransen [20], Hagg [21], Sauerwald [22], Rundle, Shull et Wollan [23], Vaughan et Bridge [24], Ells et McQuillan [25], Schwartz [26], Whitwham [27], Espana, Azou et Bastien [28], Maquni Somero [29] et Libowitz [30] montrèrent la possibilité de formation de divers composés entre le zirconium et l'hydrogène. Des diagrammes du système binaire zirconium-hydrogène furent publiés (*fig.* 60, p. 49).

Mais ce ne furent que Sauerwald [31] et, plus récemment, Herenguel, Boghen et Lelong [32] qui mirent en évidence l'influence d'un traitement d'hydruration interne sur les caractéristiques mécaniques d'alliages de magnésium contenant du zirconium.

On sait, depuis longtemps, qu'une addition de zirconium limite la croissance du grain d'un alliage de magnésium maintenu pendant de longues durées à haute température. Dans le cas où l'on forme des hydrures de zirconium au sein de l'alliage, la tendance au grossissement du grain est encore considérablement diminuée. De plus, les caractéristiques mécaniques de l'alliage à la température ambiante (en particulier R) sont légèrement augmentées et les propriétés en fluage sont nettement améliorées. Herenguel [33] pensa qu'il devait s'agir d'un mécanisme analogue à celui de l'oxydation interne des alliages de cuivre. Il semble actuellement que de tels alliages puissent convenir à la fabrication de gaines de réacteurs nucléaires, problème où, précisément, la stabilité de la grosseur du grain et la tenue au fluage des matériaux constitutifs des gaines sont des paramètres essentiels.

Cette étude a pour but de définir quels peuvent être les effets d'un traitement d'hydruration interne sur l'alliage ZT1 déjà considéré comme bon par ses propriétés en fluage. Nous verrons que l'identification des hydrures formés nous a obligé à procéder à quelques essais d'hydruration sur un alliage de magnésium différent : le M.S.R. (magnésium-argent-zirconium).

II. — ÉTUDE MÉTALLOGRAPHIQUE

1 Méthode d'essai.

L'appareil, grâce auquel ont été effectués les essais d'hydruration, est représenté *figure* 33. Quoique la température minimale d'inflammation des mélanges air-H_2 soit de 585° C et que nous n'avons pas effectué de traitements à des températures supérieures à 550° C, on a pris la précaution de purger, par un balayage à l'argon, la chambre du four avant essai et avant trempe.

Les éprouvettes étaient, soit des plaquettes (3 × 40 × 30 mm), soit des éprouvettes de fluage. Avant essai les éprouvettes ont été dégraissées, polies mécaniquement (papier à l'eau) et brillantées (voir p. 6).

Des essais ont été effectués à différentes températures : 330, 400, 430, 450, 480, 500 et 530° C pour des durées allant de 15 mn à 30 h.

Les structures obtenues sont semblables (quant à leur aspect micrographique et leurs caractéristiques mécaniques) quelles que soient les vitesses de refroidissement.

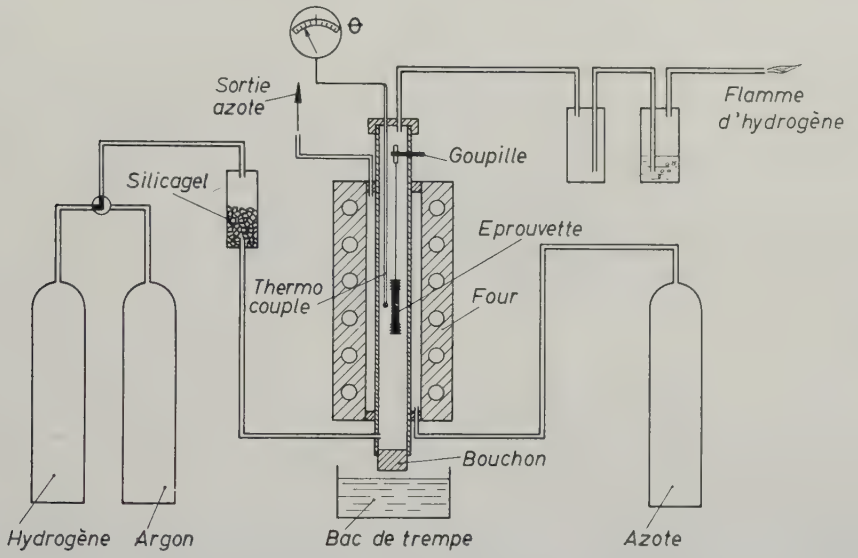


Fig. 33. — Appareillage pour hydruration interne

Notons, à ce propos, que M. Herenguel avait constaté l'irréversibilité des phénomènes d'hydruration des alliages magnésium-zirconium et qu'il voyait là un avantage important sur les systèmes classiques biphasés magnésium-thorium ou magnésium-terres rares où les transformations sont réversibles.

La très faible dimension des précipités exclut les examens micrographiques par microscopie optique.

La technique de préparation des surfaces à examiner et le mode d'obtention des répliques sont ceux décrits à propos de l'étude structurale de l'alliage non hydruré (p. 8).

2 **Métallographie.**

A. — Influence de la température d'hydruration.

Comparons les structures d'alliages hydrurés 8 h à différentes températures.

De 450° à 550° C.

L'alliage présente une structure nettement différente de celle obtenue après un traitement sous argon effectué dans les mêmes conditions de température et de durée.

L'ensemble intergranulaire tabulaire a totalement disparu. Il est remplacé par une phase dont les contours sont mal définis. Cette phase, plus attaquable que le reste du grain, apparaît nettement en creux. Elle ressemble à la phase qui est observable, en faibles proportions, dans les alliages traités plus de 48 h à une température supérieure à 530° C (*fig.* 34, 35 et 36).

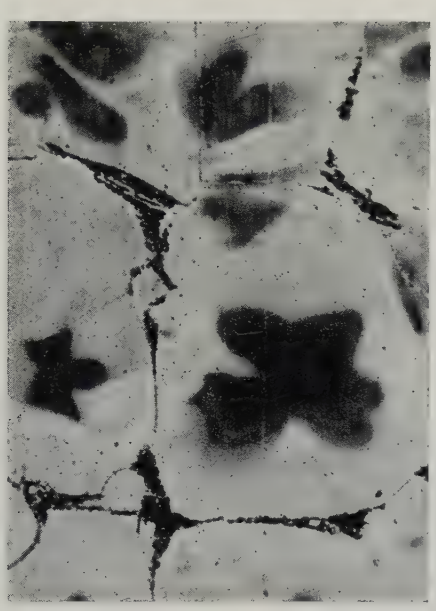
De nombreux précipités occupent la totalité du grain, à l'exclusion d'une zone immédiatement contiguë à la phase intergranulaire. La plupart des précipités restent incorporés à la réplique et, de ce fait, rendent possible leur identification par diffraction. La densité de la précipitation est nettement plus grande au centre du grain. Les zones à très fortes densités de précipités sont visibles, sous la forme de plages sombres, aux faibles grossissements. Ces taches, par leurs positions et leurs formes rappellent les zones tabulaires, correspondant à une forte concentration en zirconium, visibles à l'état de livraison (alliage non hydruré). Dans ces zones centrales les précipités sont plus petits et sont agglomérés les uns aux autres pour former des amas polycristallins. Par contre, dans les zones marginales, les précipités ont des dimensions plus importantes, quoique encore très faibles (1/10 μ). Ils sont souvent monocristallins. Rappelons que nous n'observons pas le contour réel du cristal, mais l'image de sa projection. Ces images sont pour 80 % hexagonales (l'hexagone étant rarement régulier), 15 % rectangulaires et, enfin, plus rarement triangulaires ou pentagonales (*fig.* 37, 38 et 39).

Il est difficile, *a priori*, d'affirmer que tous les précipités appartiennent à la même phase. Il est également impossible, de par l'examen des images obtenues, de déduire le système de cristallisation des précipités observés. En effet, la projection d'un cube peut donner une image de forme hexagonale. Cependant, il y a un rapport étroit entre la fréquence des différentes images observées et le mode de cristallisation des constituants. Ceci, parce que les constituants subissent une attaque chimique prolongée lors du décollement des répliques.

Les monocristaux s'attaquent préférentiellement suivant les plans cristallographiques de densité atomique maximale. Ainsi, les cristaux d'une phase hexagonale s'attaqueront préférentiellement suivant les plans 0001, d'où obtention d'un grand nombre de projections donnant des images hexagonales. Une image équivalente à un hexagone régulier signifiera que le faisceau électronique traverse le constituant dans une direction sensiblement parallèle à l'axe cénaire du cristal. Cette hypothèse est vérifiable par l'examen du diagramme de diffraction de ce même monocristal. Dans le cas considéré, l'image obtenue doit être une coupe 0001 du réseau réciproque. Précisément nous verrons qu'une grande proportion de diagrammes obtenus peuvent correspondre à des coupes 0001 du réseau réciproque d'une phase hexagonale. Par contre, il est peu probable que les images triangulaires correspondent à un cristal appartenant à un système hexagonal.

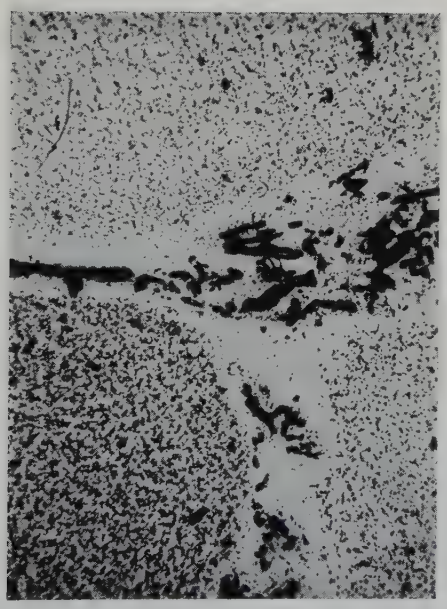
Notons que des modes différents de préparation des surfaces étudiées peuvent conduire à des micrographies quelque peu différentes. Ainsi, un polissage électrolytique de l'échantillon révélera des structures dans leur ensemble semblables à celles obtenues après un brillantage, mais les précipités hexagonaux seront « troués » en leur centre (*fig.* 40). (M. Herenguel avait également fait cette remarque.)

Signalons que la dimension des précipités est d'autant plus faible que la température est moins élevée (*fig.* 41 et 42).



× 500

Fig. 34. — Alliage hydruré 8 h à 500° C
(brillantage avant examen).
Zones centrales de précipitations

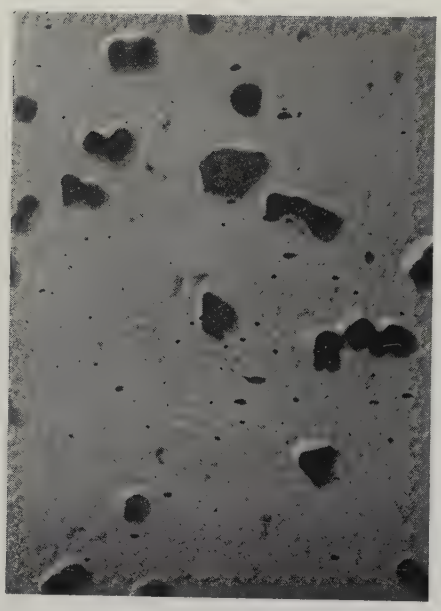


× 3 500

Fig. 35. — Alliage hydruré 8 h à 500° C

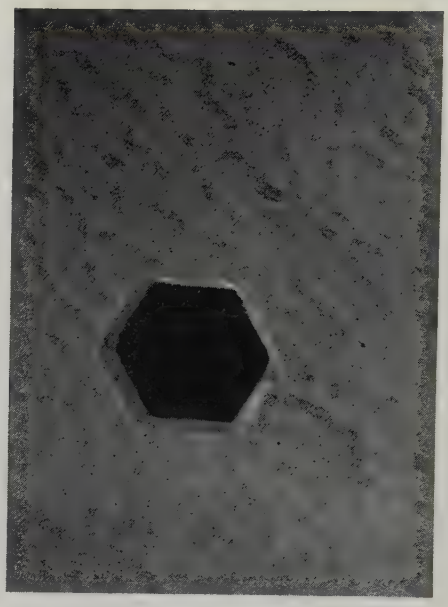
× 5 500

Fig. 36. — Alliage hydruré 8 h à 500° C.
Intermétallique et précipités



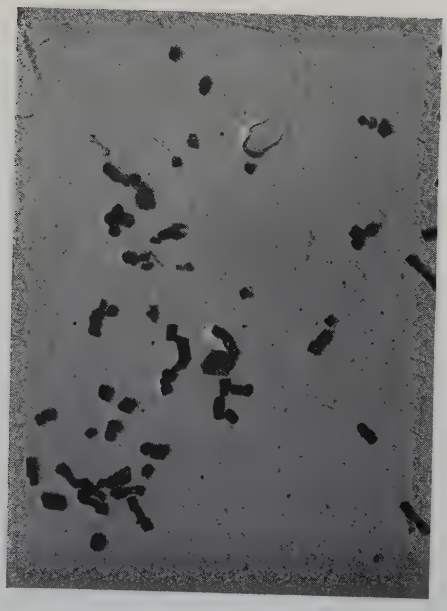
× 60 000

Fig. 37. — Hydruré 8 h à 500° C. Précipités



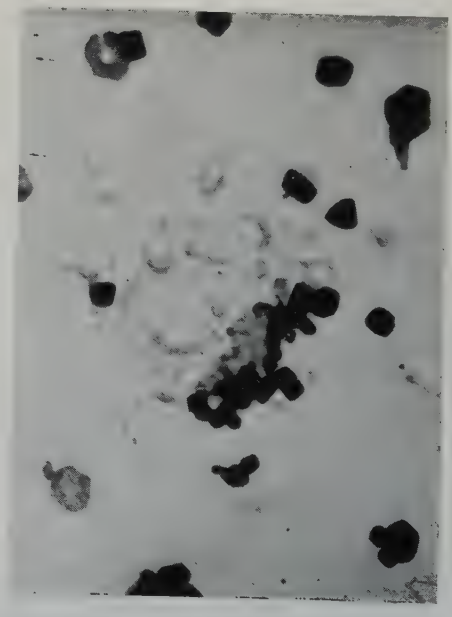
× 85 000

Fig. 38. — Hydruré 8 h à 500° C. Précipité



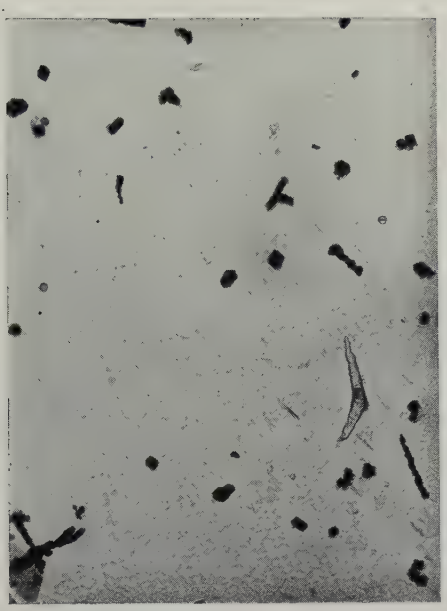
× 50 000

Fig. 39. — Hydruré 8 h à 500° C. Précipités



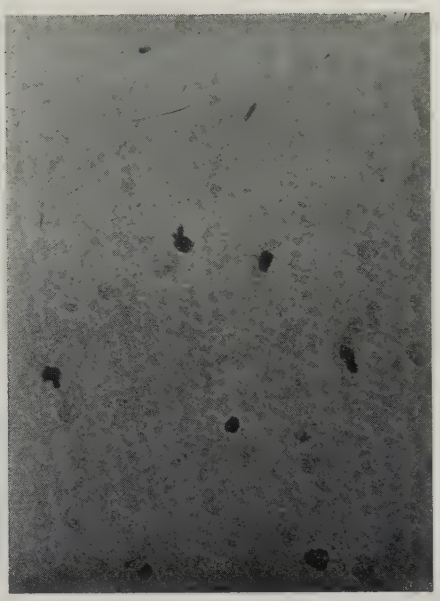
× 50 000

Fig. 40. — Hydruré 8 h 500° C.
Polissage électrolytique



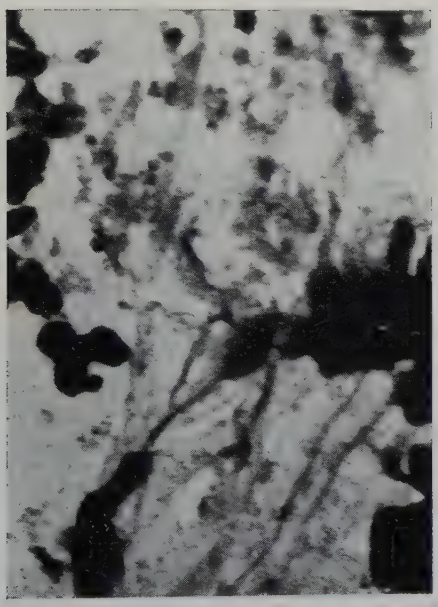
× 50 000

Fig. 41. — Hydruré 1/2 h à 550° C.
Précipités bien définis



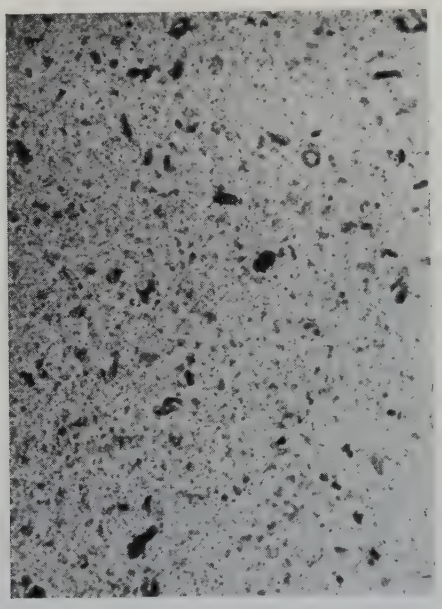
× 50 000

Fig. 42. — Hydruré 1 h à 450° C.
Précipités mal définis



× 40 000

Fig. 43. — Phase tabulaire intergranulaire
en cours de décomposition.
Phases polygonales d'intermétallique
pauvre en thorium



× 30 000

Fig. 44. — Hydruré 8 h à 400° C.
Précipités non définis

De 400 à 450° C.

L'ensemble intermétallique riche en β est observable. Toutefois, il est partiellement décomposé et remplacé par la phase très attaquable aux réactifs micrographiques, présente en forte proportion à 500° C. Il est d'ailleurs possible d'observer la croissance de cette nouvelle phase à partir de la solution solide β riche en thorium : les cristaux formés, issus, par conséquent, de la décomposition de β, sont de formes polygonales, souvent même hexagonales.

Notons, dès à présent, que cette phase a été identifiée par radiocristallographie comme étant une solution solide cristallisant dans un système hexagonal (*a* ; 3,64, *c* ; 5,97) et analogue à la phase observable dans les alliages traités sous argon aux températures supérieures à 530° C (*fig.* 43).

De nombreux précipités occupent le centre du grain, mais même aux plus forts grossissements possibles (90 000) leurs contours restent mal définis (*fig.* 44).

Enfin, à 350° C, un traitement de 8 h ne provoque pas une modification sensible de la structure micrographique de l'alliage.

B. — Influence de la durée de l'hydruration.

Aux températures élevées (490 à 530° C), la structure ne semble pas se modifier après 20 mn de traitement.

Nous avons vu qu'à 400°, après 8 h d'hydruration, la phase intermétallique β, riche en thorium, était encore, à 90 %, présente. D'autre part, si une précipitation était certainement présente dans le grain, les constituants extrêmement petits, n'avaient pas de forme bien définie (*fig.* 44).

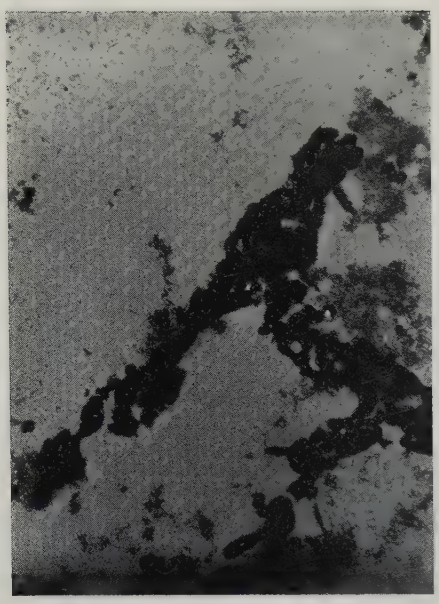
Par contre, un traitement de 30 h conduit à l'obtention d'une structure où a totalement disparu la phase β, mais où les précipités, bien que plus gros qu'après un traitement de 8 h, ont des contours toujours mal définis (*fig.* 45 et 46).

Le phénomène étudié dépend, évidemment, de deux processus élémentaires : germination et croissance.

Le mécanisme de germination est lié à l'énergie nécessaire à la formation du composé et dépend, par conséquent, de la température. La croissance des cristaux est fonction, *a priori*, de la température et de la durée de l'essai. Mais l'on voit que, dans notre cas, le facteur durée est négligeable devant l'influence de la température. Ainsi, en première approximation, on peut dire que la formation de cristaux, ayant les dimensions nécessaires à l'obtention d'un durcissement non négligeable de la solution de fond, n'est possible qu'au-dessus d'une certaine température limite.

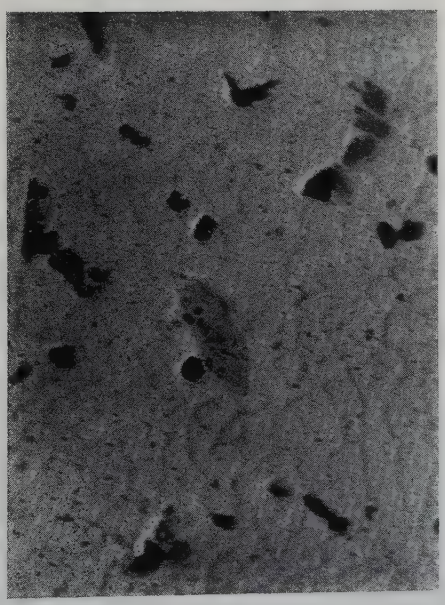
C. — Pénétration.

Pour des éprouvettes d'une épaisseur de 6 mm, traitées 20 mn à 500° C, nous n'avons pas mis en évidence un gradient de concentration en hydrures. La structure est identique à cœur et en surface.



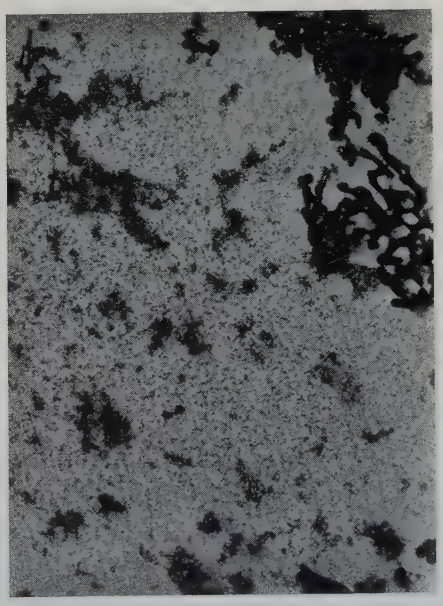
× 10 000

Fig. 45. — Hydruré 30 h à 400° C.
Intermétallique



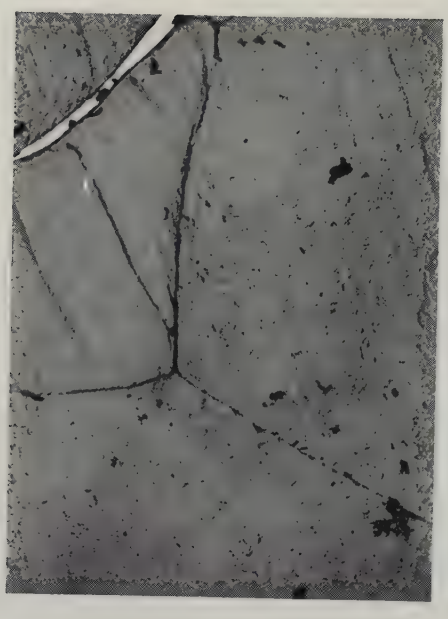
× 75 000

Fig. 46. — Hydruré 30 h à 400° C. Précipités



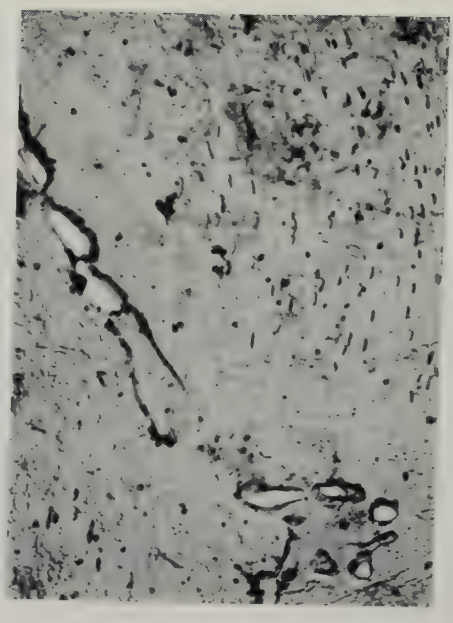
× 30 000

Fig. 47. — Hydruré 8 h à 480° C.
Alliage refroidi très rapidement après fusion



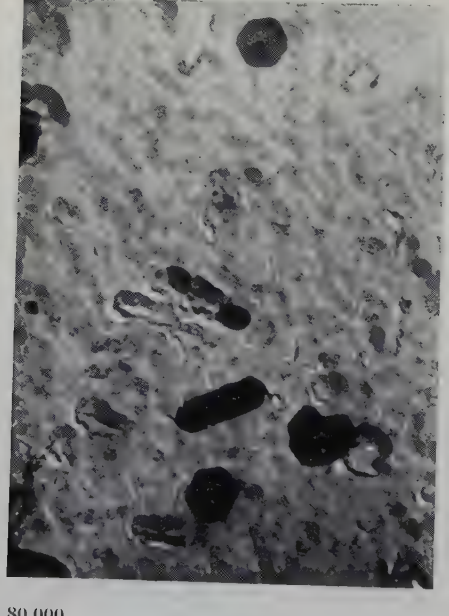
× 6 000

Fig. 48. — Alliage M.S.R. hydruré 8 h à 500° C



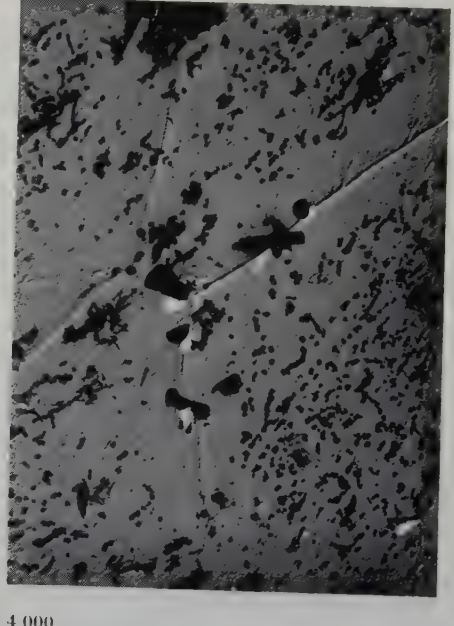
× 7 000

Fig. 49. — M.S.R. hydruré 8 h à 500° C



× 80 000

Fig. 50. — M.S.R. hydruré 8 h à 500° C.
Précipités



× 4 000

Fig. 51. — ZT1 hydruré 8 h à 500° C.
Répartition. Précipités

D. — État de surface initial.

Il ne semble pas que l'état de surface initial de l'éprouvette soit un facteur important. Les phénomènes observés (vitesse de formation et quantité) n'ont pas été affectés par la présence éventuelle d'oxydes en surface.

E. — Influence de l'état structural initial de l'alliage.

L'étude structurale de l'alliage non hydruré a montré que la vitesse de refroidissement, après fusion de l'alliage, est une grandeur déterminante quant à la structure obtenue. Particulièrement le zirconium reste, après trempe, en solution sursaturée, dans la solution solide de fond. Il était donc intéressant de voir quels pouvaient être les effets de traitements d'hydruration sur des alliages ayant une teneur plus importante de zirconium en solution. De plus, les dimensions des grains de l'alliage ainsi traité sont nettement plus faibles, ce qui pouvait améliorer les caractéristiques mécaniques.

En fait, les structures observables après hydruration sur un alliage fondu et refroidi rapidement sont semblables à celles précédemment obtenues sur des échantillons à l'état de livraison puis hydrurés dans les mêmes conditions, sauf en ce qui concerne la densité des précipités qui est plus élevée (*fig.* 47).

F. — Hydruration pendant 8 h a 500° C de l'alliage MSR (Mg-Ag 3 %-Zr 0,75).

Cet alliage, chauffé 8 h à 500° C sous argon puis trempé, a une structure biphasée :

— une solution solide de fond dépourvue de précipités;

— une intermétallique tabulaire riche en argent situé aux joints des grains.

Un traitement de revenu prolongé serait nécessaire à la formation d'une phase dispersée dans le grain qui donne les caractéristiques mécaniques optimales.

L'alliage hydruré 8 h à 500° C présente toujours la même phase tabulaire aux joints des grains, mais de nombreux précipités, identiques, quant à leurs formes, à ceux observables dans le ZT1, occupent tout le centre du grain.

Le zirconium étant le seul élément commun au MSR et ZT1, une comparaison des images de diffraction données par les deux alliages hydrurés sera particulièrement intéressante (*fig.* 48, 49, 50 et 51).

III. — IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS

1 Remarques.

Le but de ces essais étant la formation d'une phase d'hydrures de zirconium dispersée dans le grain, il s'agit d'abord de vérifier si les précipités observés s'identifient à l'hydrure de zirconium recherché. Mais de nombreux auteurs [23], [62], [63], [64] et [65] ayant montré la possibilité pour le thorium de se combiner vers 500° à l'hydrogène pour former des hydrures, on peut également supposer que le thorium contenu dans l'alliage a participé à la réaction. D'autre part, la phase intermétallique β riche en

thorium, stable à 500° C (sous argon), disparaît après un traitement d'hydruration, et est remplacée par une phase dont la structure cristalline (analyses cristallographiques), les propriétés physico-chimiques (susceptibilité à l'action des acides lors des attaques micrographiques) et les propriétés mécaniques (microduretés), sont très différentes. Cependant, l'on pourrait également supposer que le domaine de solubilité du thorium dans le magnésium est très différent suivant que l'on considère le diagramme magnésium-thorium-zinc-zirconium, ou le diagramme magnésium-thorium-zinc-zirconium-H_2, sans que pour cela il y ait combinaison entre le thorium et le zirconium. Rappelons que Fox [2] indiquait que la solubilité du thorium dans le magnésium était nettement diminuée par une addition de zirconium.

2 **Méthodes d'identification.**

A. — Diffraction électronique.

a) *Microdiffraction.*

Deux méthodes sont couramment utilisées pour obtenir des clichés de microdiffraction :

— une diffraction à partir d'une coupe mince de l'alliage;

— une diffraction sur les précipités incorporés à une réplique par arrachement lors du décollement de celle-ci.

Pour les raisons que nous avons énumérées page 8, nous avons adopté la deuxième méthode, le mode de préparation des répliques étant celui décrit à propos de l'étude structurale de l'alliage (p. 9).

Il est facile, par examen de la réplique, de se rendre compte si les précipités ont été arrachés ou non. Dans le premier cas, l'image des précipités sera très foncée et, dans le deuxième cas, plus claire que le reste de la réplique (puisque correspondant à un creux).

Plusieurs difficultés peuvent se présenter quant à l'obtention de clichés exploitables.

— tous les cristaux ne diffractent pas, certains étant trop épais ou d'autres ayant une orientation inadéquate;

— les cristaux sont rarement isolés, ils sont le plus souvent groupés en amas. La dimension des monocristaux étant très faible, il est difficile, malgré l'emploi d'un diaphragme de $\varnothing$ 10 μ, de n'intéresser qu'un seul cristal. Aussi, dans beaucoup de cas, les diagrammes obtenus sont complexes.

Dans le cas le plus favorable, la microdiffraction ne permet pas une identification formelle des constituants, deux difficultés essentielles demeurant :

— identification de la coupe du réseau réciproque;

— choix pour le calcul du motif élémentaire.

Les diffractions effectuées sur un alliage de ZT1 hydruré intéressent, *a priori*, des précipités qui peuvent être, soit des hydrures de thorium, soit des hydrures de zirconium, il est plus aisé, pour simplifier le travail d'identification, d'opérer sur un

PHASE (h.c.) $a = 3{,}247$ $c = 5{,}173$		PHASE (c.f.c.) $a = 4{,}781$		PHASE TÉTRAGONALE $a = 4{,}61$ $c = 4{,}96$		PHASE TÉTRAGONALE 1 $a = 4{,}97$ $c = 4{,}458$		PHASE TÉTRAGONALE 2 $a = 3{,}52$ $c = 4{,}449$	
	d		*d*		*d*		*d*		*d*
1 010	2,82	111	2,76 F	111	2,725 F	111	2,76 F	101	2,17
0 002	2,58	200	2,39 M	002	2,48 M	200	2,485 M	110	1,95
1 011	2,485	220	1,69 TF	200	2,305 M	002	2,23 M	002	1,75
1 012	1,905	311	1,44 F	202	1,69 F	220	1,76 M	200	1,388
1 120	1,628	222	1,38 F	220	1,63 F	202	1,66 M	110	1,303
1 013	1,477	400	1,12 T	113	1,47 M	311	1,485 F	121	1,266
2 020	1,410	331	1,095 M	311	1,40 F	222	1,38 M	202	1,085
1 120	1,376	420	1,07 M	222	1,36 M	113	1,37 M	103	1,071
2 021	1,363	422	0,975 F	331	1,06 F	400	1,245 TF	220	0,98
0 004	1,291	511/333	0,92 F	420	1,03 F	331	1,135 F	301	0,892
2 022	1,236	440	0,845 F	422	0,95 F	420	1,11 F		
1 014	1,175	531	0,81 F	333	0,91 F	313	1,08 M		
2,023	1,093	442	0,795	315	0,82 F	422	0,995 F		
2 130	1,066					511	0,95 F		

alliage ayant pour seul élément, capable de s'hydrurer, le zirconium. Nous avons donc choisi le MSR alliage magnésium-argent-zirconium.

L'hydruration de cet alliage conduit, comme nous l'avons vu, à une précipitation dans le centre du grain.

Avant d'exposer nos résultats, rappelons les caractéristiques des hydrures de zirconium identifiés par les auteurs précités [36] et de [23] à [28].

Les hydrures connus seraient :

α. — Phase hexagonale : a : 3,247; c : 5,173.

δ. — Phase (60, 4 at %) c.f.c. : a : 4,781.

γ. — Phase (métastable) tétragonale : a : 4,61; c : 4,96.

ε_1. — Phase (64 à 65,5 at %) tétragonale : a : 4,97; c : 4,458.

ε_2. — Phase (66,6 at %) tétragonale : a : 3,52; c : 4,449.

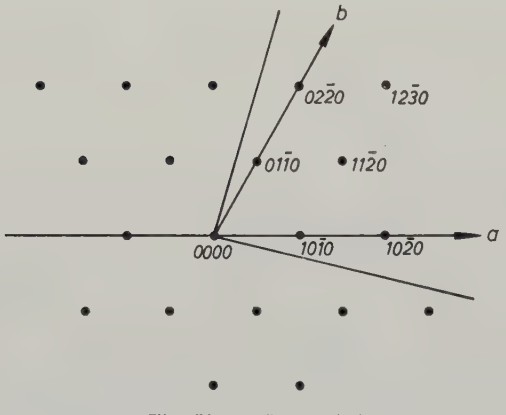


Fig. 52. — Coupe 0001

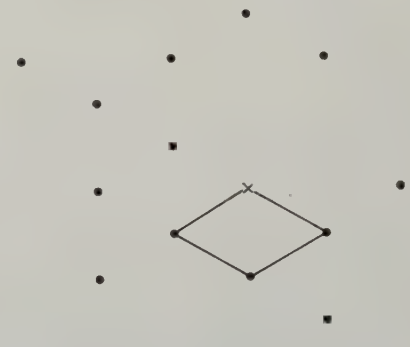


Fig. 53

Dans le tableau (p. 45) sont exprimées les distances réticulaires correspondant à chaque structure.

Exploitation des clichés.

En principe, la connaissance de la tension d'accélération appliquée et de la distance équivalente de l'appareil suffit à la détermination du facteur d'agrandissement.

Il est cependant préférable de calculer expérimentalement cette donnée. Pour cela, on mesure sur un cliché de diffraction le rayon R d'une raie d'indice connu, donc correspondant à un plan cristallographique de distance réticulaire connue.

On en déduit une valeur de $K = 18{,}5 \cdot 10^7$.

Tous les clichés de diffraction électronique ont été projetés et agrandis 3,5 fois. Le facteur d'agrandissement sera donc pour ces expériences :

$$K = 18{,}5 \cdot 10^7 \times 3{,}5 = 64{,}75 \cdot 10^7$$

Les cliches obtenus pour le MSR peuvent être classés en trois familles :

1° diagrammes dont le motif élémentaire est un losange;

2° diagrammes dont le motif élémentaire est un rectangle;

3° diagrammes dont le motif élémentaire est un parallélogramme. Ces derniers pouvant correspondre à des coupes complexes et nombreuses ont été éliminés.

Tous les clichés comportant des losanges ont été obtenus par diffraction sur des précipités dont l'image était hexagonale. Il paraîtrait donc légitime de comparer les losanges obtenus avec des coupes d'un réseau réciproque construites en supposant que le composé est identique à la phase ($a = 3{,}247$, $c = 5{,}173$).

La coupe du réseau réciproque d'un cristal hexagonal, donnant pour motif des losanges, ou, comme motif central, un hexagone, est une coupe 0001 de ce réseau (*fig.* 52).

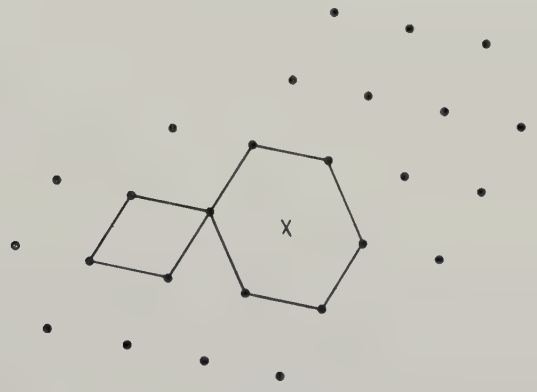


Fig. 54

Remarquons immédiatement que cette coupe type se superpose presque exactement à la *figure* 53, qui représente un des multiples clichés similaires obtenus par microdiffraction.

Il faut cependant constater que, dans certains cas, les hexagones obtenus ne sont pas parfaitement réguliers (*fig.* 54). Il faudrait alors supposer que le cristal diffractant n'appartient pas au système hexagonal, mais, par exemple, à un système quadratique.

Construisons alors la coupe 111 du réseau réciproque de la phase ε_2 ($Zr\text{-}H_2$) a : 3,52, c : 4,449). Cette coupe (*fig.* 55) fait apparaître un motif assimilable à un losange légèrement déformé, de dimensions analogues à celles des clichés types (*fig.* 54) obtenus.

Les clichés, dont le motif élémentaire est un rectangle (*fig.* 56), doivent être comparés aux coupes du réseau réciproque d'un hexagonal dont les motifs sont rectangulaires. Quatre coupes simples donnent ce motif : coupe $0\bar{1}10$ (*fig.* 57), coupe $1\bar{1}00$ (*fig.* 58), coupe $1\bar{1}02$ (*fig.* 59), coupe 0112. Ces coupes ont été construites en prenant pour référence la phase α.

Aucune de ces trois coupes n'est superposable aux clichés obtenus. Sinon il faudrait imaginer que les clichés sont identifiables à une coupe $0\bar{1}10$ dont deux familles

Fig. 55. Coupe 111

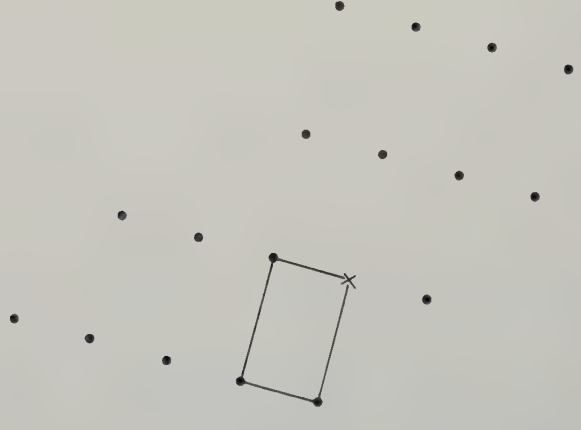


Fig. 56

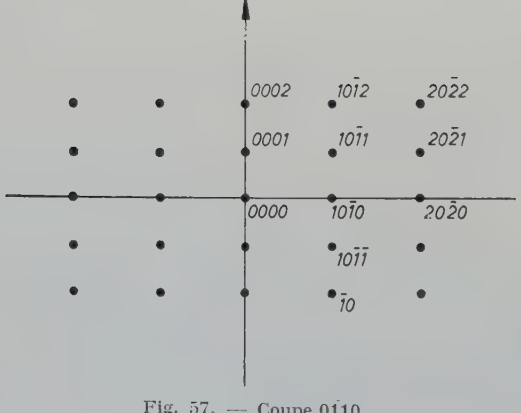


Fig. 57. — Coupe 0110

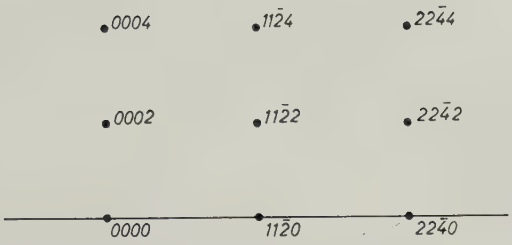


Fig. 58. — Coupe 1100

Fig. 59. — Coupe 1$\bar{1}$02

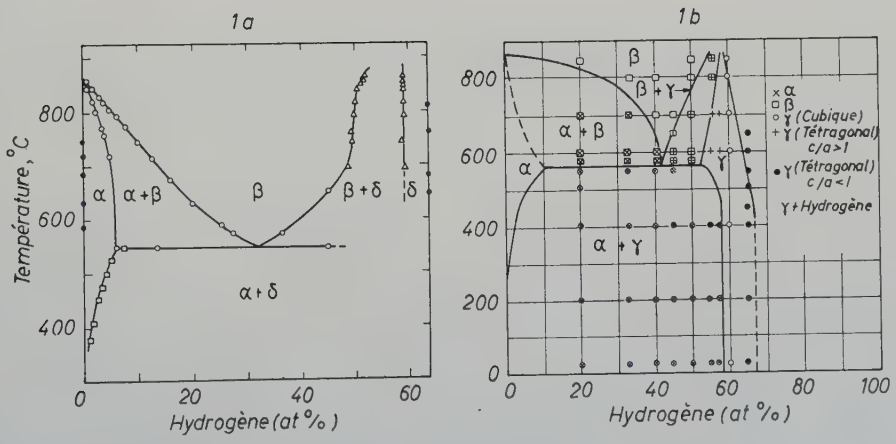


Fig. 60. — Diagramme d'équilibre zirconium-hydrogène pour la pression atmosphérique :
a) d'après Vaughan et Bridge [6]; *b*) d'après Ells et McQuillan [7].
Nota. — La phase γ sur la *figure* 1 *a*, est appelée δ sur la *figure* 1 *b*.
Nous avons retenu le symbole δ employé initialement par Hagg (11)

de plans sur trois seraient éteintes : nœuds 0001 et 0002, ce qui semble vraiment improbable.

Par contre, la coupe 101 du réseau réciproque d'un quadratique du type zirconium-H_2 (a : 3,52, c : 4,449) est superposable aux clichés obtenus.

En résumé, on peut penser que les cristaux étudiés appartiennent, soit à un système hexagonal ayant un paramètre a : 3,24 identique à la phase α décrite fréquemment dans la littérature, soit à un système quadratique de paramètres (a : 3,5, c : 4,45) identique au zirconium-H_2 étudié, en particulier, par Rundle, Shull et

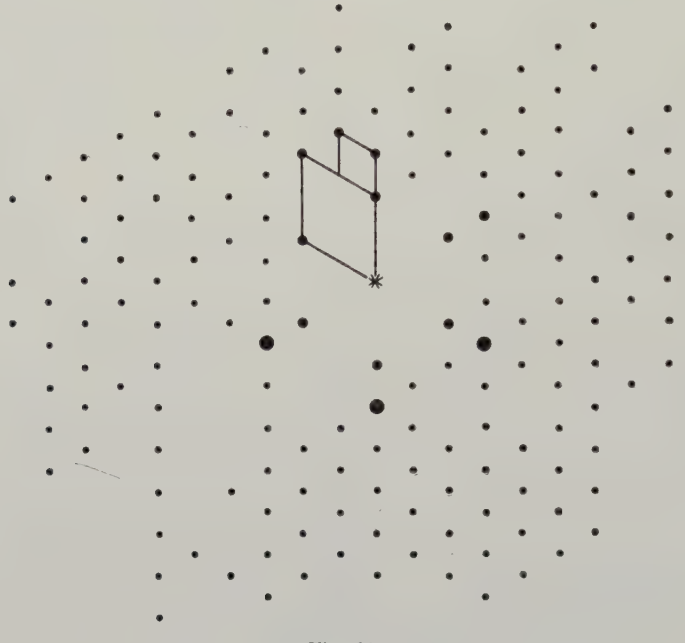


Fig. 61

Wollan [23]. Si nous nous référons au diagramme zirconium-H_2, il ne paraît pas impensable que les deux hydrures puissent coexister (domaine biphasé) (*fig.* 60).

Les clichés obtenus sur les précipités observables dans le ZT1 sont absolument analogues, sauf sur un point, aux clichés obtenus sur le MSR. La seule différence réside dans le fait que le diagramme correspondant à des coupes 0001 du réseau réciproque d'un hexagonal fait apparaître un motif élémentaire exactement deux fois plus petit que celui du MSR. Notons cependant que le cliché représenté *figure* 61 présente un motif central hexagonal composé de points intenses, dont le côté est double de celui des petits losanges. Le motif élémentaire correspondant à une coupe 0001 doit donc être composé de grands losanges, dans ce cas superposables à ceux obtenus sur le MSR. Les points supplémentaires pourraient être alors l'indice d'une surstructure.

En résumé, les composés formés dans le ZT1 semblent être analogues (la possibilité d'une surstructure mise à part) à ceux obtenus dans le MSR, et peuvent être identifiés comme étant un mélange d'une phase α hexagonale et d'une phase ε_2 tétragonale, d'hydrures de zirconium.

b) *Diffraction électronique généralisée.*

Ces clichés, analogues à ceux de DEBYE-SHERRER en radiocristallographie, ont été obtenus en diffractant sur une plage d'une surface assez importante (250 μ) et comportant, par conséquent, plusieurs centaines de précipités (les anneaux sont malgré tout ponctués).

Des essais ont été effectués sur l'alliage MSR hydruré, sur le ZT1 hydruré et également sur un échantillon de ZT1 dépourvu de précipités dont la surface était couverte de paillettes, sel ou oxyde, formé lors du brillantage [ces paillettes de très faibles dimensions (~ 1 μ) ont été arrachées et incorporées à la réplique]. Il est, en effet, indispensable de prévoir la présence éventuelle d'oxydes ou autres sels qui peuvent s'être formés lors de l'attaque micrographique et recouvrir les précipités à expertiser. Les résultats de ces essais sont exprimés dans le tableau ci-après :

DIFFRACTION INTÉRESSANT SEULEMENT des paillettes d'un oxyde ou d'un sel		DIFFRACTION DE PRÉCIPITÉS DANS LE ZT1		DIFFRACTION DE PRÉCIPITÉS DANS LE MSR	
2 R	*d*	2 R	*d*	2 R	*d*
12,2	3,66	12,3		12,3	
14	2,64	14		14	
		15,1	2,45	15,1	2,45
17,1	2,163	17		17,1	
		18,6	1,95	18,65	1,97
19,85	1,865	19,85		19,8	
		21,3	1,74	21,1	1,75
23,25	1,593	23,25		23,2	
		24,2	1,528	24,1	1,53
		29,6	1,25		
30,6	1,208	30,6		30,6	
		31,2	1,19	31,1	1,19
		32,6	1,13	32,5	1,135
34,4	1,076	34,4		34,4	

L'examen des distances réticulaires relatives au « produit d'attaque » montre qu'il doit s'agir d'un nitrate de zirconium. Parmi les distances réticulaires de zirconium $(NO_3)_4$, 5 H_2O, nous relevons, en effet :

3,64, 2,56, 2,17, 1,91, 1,59, 1,23.

Peut-être malgré tout s'agit-il d'un produit plus complexe, association d'oxyde et de nitrate, composé non répertorié à ce jour.

Notons que ce nitrate est présent dans les clichés du ZT1 et du MSR. Les raies supplémentaires sont communes au MSR et au ZT1. Il faut toutefois souligner la

difficulté de repérage des anneaux de faible diamètre, ceux-ci pouvant être masqués par la zone de diffusion centrale. On peut donc penser que des plans de distances réticulaires grandes ne sont pas mis en évidence par cette méthode. Aussi convient-il de multiplier les méthodes d'investigation avant de conclure. Toutefois, on peut déjà noter que les plans de distances réticulaires :

2,45, 1,95, 1,74, 1,528, 1,25, 1,19, 1,13

peuvent appartenir aux phases α, ε_1 et ε_2.

B. — Diffraction X. Diagrammes de Debye-Sherrer.

Des essais ont été effectués avec ou sans monochromateur. Les résultats sont identiques, l'emploi d'un monochromateur permet toutefois une mesure plus précise du diamètre des anneaux, mais a l'inconvénient de conduire à une perte importante d'énergie, donc à des temps de pose importants.

a) *Diffraction sur un échantillon massif de ZT1.*

De nombreuses raies appartiennent à la solution solide de fond à base de magnésium, dont les paramètres sont :

a : 3,21, c : 5,22.

Une autre phase, observable dans les alliages traités à des températures supérieures à 530° C, est présente. Des essais antérieurs nous ont permis de préciser que cette phase est localisée aux joints des grains.

Les raies supplémentaires peuvent appartenir à des phases hexagonales ou quadratiques. Mais le pourcentage de chaque phase devant être faible, le nombre des raies apparues est petit. De plus, il peut y avoir superposition des raies des phases recherchées et de celles données par la phase principale (solution solide de fond) : certaines raies correspondent à des distances réticulaires possibles pour certains hydrures de zirconium.

b) *Diffraction sur une réplique (carbone + précipités) d'un alliage ZT1 hydruré.*

Une réplique pour métallographie électronique a été placée dans le faisceau d'un monochromateur. Le spectre est pauvre en anneaux (la quantité de précipités intéressés étant très faible).

Les raies apparues ont pour distances réticulaires :

2,16, 1,418, 1,29, 1,12.

La première peut appartenir à la phase ε_2, les trois autres à la phase α.

c) *Diffraction sur le produit d'une dissolution sélective.*

Nous avons tenté de dissoudre la solution solide de fond et la phase située au joint des grains sans attaquer les précipités. Cette opération est particulièrement délicate à cause de la dimension très faible des précipités, il en résulte que même par des réactifs tels que HNO_3 en phase alcoolique (la vitesse d'attaque des précipités est négligeable

devant la vitesse de dissolution de la solution solide de fond), les précipités sont totalement dissous avant que toute la phase principale le soit.

Pourtant, Herenguel [33] constate que le zirconium précipité, à partir d'une solution solide magnésium-zirconium, sous la forme d'hydrure, est insoluble en milieu chlorhydrique.

Nous avons pu, en effet, constater qu'une partie de l'alliage demeure inattaquée par HCl. Le résidu inattaqué étant très fin, le précipité s'est trouvé incorporé aux pores d'un filtre de cellulose. L'ensemble a été analysé et il a donc été nécessaire de soustraire, du spectre enregistré, les raies de la cellulose (ces dernières ayant été identifiées par une diffraction sur un fragment de filtre similaire).

Les résultats (voir tabl. ci-après) montrent que la totalité des raies peuvent appartenir aux phases α, ε_1, ε_2, des hydrures de zirconium.

Distances réticulaires

DIFFRACTION X SUR LE PRODUIT d'une solution sélective	DIFFRACTION X SUR UNE RÉPLIQUE	DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE généralisée	DIFFRACTION X SUR UN ÉCHANTILLON MASSIF (raies supplémentaires)
2,865			2,835
2,61			
2,505			2,50
2,44		2,45	
2,27			2,167
1,945	2,16	1,96	
1,71		1,745	1,712
1,665			
1,483		1,528	1,54
1,413	1,418		
1,293	1,29	1,25	
1,243		1,19	
1,138	1,12	1,138	1,14

IV. — ESSAIS MÉCANIQUES

1 Essais de microduretés.

Nous donnons, dans le tableau de la page 54, les résultats des essais de microduretés. Notons toutefois qu'il n'y a pas de rapport direct entre ces résultats et les caractéristiques mécaniques globales de l'alliage.

Ces résultats mettent en évidence un net durcissement de la solution solide dans les zones de précipitations, à la condition que les précipités aient une dimension minimale (ce qui n'est pas le cas des températures inférieures à 450° même pour des durées d'hydruration de 30 h).

Essais au microduromètre Reichert
(Charge 5 g)

TRAITEMENTS	ZONE INTÉRESSÉE	LECTURES MESURE DE LA DIAGONALE de l'empreinte
Alliage état de livraison	Cœur des grains	75 à 85
Hydruré 8 h 500° C	Centre du grain Zone proche du joint du grain	20 à 25 75 à 90
Hydruré 30 h à 400° C	Centre du grain	75 à 80

2 **Essais de dureté.**

Essais effectués sur la machine Dia-Testor :

— charge 31,25 kg, bille de 2,5 mm.

Pour tous les alliages, quel que soit le traitement imposé, les duretés sont sensiblement similaires. Cependant, la dureté est 10 % plus élevée dans le cas d'un alliage traité 8 h à 400° C. Rappelons que la structure de cet alliage était caractérisée par la conservation de l'ensemble intergranulaire sous un aspect proche de celui de l'état de livraison, mais que cependant des précipités très petits et non définis à un grossissement de 80 000 existaient au cœur du grain.

3 **Essais de traction à la température ambiante.**

TEMPÉRATURE D'HYDRURATION (Durée de 8 h)	R	A %
500° C		
400° C	22,7	22
360° C	22,5	13
320° C	21,3	8
ZT1 non hydruré (état de livraison)	18 à 21	6 à 8

4 **Essais de fluage.**

Ces essais ont été effectués à 300° C avec une contrainte de 5 kg/mm². Les durées de vie des éprouvettes sont les suivantes :

— ZT1 non hydruré ..... 454 h;

— ZT1 hydruré 8 h/500° C ..... Rupture à la mise en charge;

— ZT1 hydruré 8 h/400° C ..... 151 h;

— ZT1 hydruré 8 h/360° C ..... 312 h.

Le net accroissement de A % en fonction de la température d'hydruration montre que cette grandeur est liée à la nature des domaines intergranulaires. Or, nous avons vu qu'un traitement d'hydruration a pour conséquence le remplacement de l'ensemble intermétallique constitué essentiellement par la solution solide β riche en thorium et peu plastique, par une phase de faible dureté. Cette transformation est d'autant plus complète que la température est plus élevée.

V. — CONCLUSIONS

Un traitement thermochimique, consistant en un chauffage de l'alliage de quelques heures (1 à 8) sous hydrogène, entre 450 et 530° C, conduit à l'obtention d'une structure totalement différente de celle observable après un traitement de même durée et à la même température sous argon. Les modifications les plus importantes sont :

1° apparition de très fins précipités (100 à 800 Å) au cœur du grain. Ceux-ci ont été identifiés comme étant des hydrures de zirconium. Deux sortes d'hydrures sont présents :

— une phase α cristallisant dans le système hexagonal comme le zirconium (a : 3,24, c : 5,17);

— une phase ε_2, quadratique (a : 3,52, c : 4,45) de formule approchée zirconium-H_2. Cette dernière phase étant proportion plus faible.

Il ne semble pas qu'il y ait présence d'hydrure de thorium;

2° décomposition de la phase β, tabulaire, riche en thorium, et remplacement par une phase hexagonale de grande plasticité. La diffusion du thorium contenu dans β, vers la solution solide de fond, résulte d'une nette augmentation de la solubilité du thorium dans la phase principale (solution de fond α riche en magnésium) qui est due au déplacement du zirconium soluté dans la solution, par sa combinaison avec l'hydrogène, sous la forme de composés insolubles.

Les résultats des essais mécaniques effectués montrent que, malgré un durcissement considérable du centre des grains, l'alliage obtenu a une tenue en fluage

médiocre et que, par contre, ses caractéristiques mécaniques à la température ambiante sont sensiblement améliorées. Ceci semble dû à deux causes :

a) les hydrures ne précipitent pas dans tout le grain, mais préférentiellement dans les zones centrales (*fig.* 51). Ce fait est lié à la répartition initiale du zirconium dans l'alliage. Rappelons que le zirconium est difficilement soluble dans le magnésium et que des précautions particulières doivent être prises lors de l'élaboration. Mais si, dans notre cas, cette difficulté est surmontée, il n'en reste pas moins que la concentration du zirconium dans le grain est hétérogène. Nous avons vu (p. 14) que différents traitements thermiques et refusions n'ont, de ce point de vue, aucune action homogénéisante. Peut-être le caractère biphasé de l'alliage (importante phase intermétallique se solidifiant aux joints des grains) est-il la cause de ce phénomène.

Cependant, il convient de souligner que, malgré les résultats médiocres obtenus par hydruration de l'alliage ZT1, les traitements d'hydruration interne sont manifestement du plus haut intérêt quant à l'obtention de nouveaux alliages ultra-légers.

Il est, en effet, primordial de constater que la formation d'hydrures de zirconium crée un durcissement considérable de la solution solide de fond où a eu lieu la précipitation. Ce durcissement est fonction de l'existence de relations épitaxiques entre l'hydrure et la solution solide de fond, du nombre de cristaux par unité de volume et de la grosseur des cristaux. Il est probable que l'identité des systèmes de cristallisation pour la matrice et le précipité (la plupart des hydrures présents cristallisent dans le système hexagonal comme le magnésium favorisent la création de liens épitaxiques. Le fait que les monocristaux aient des formes géométriques définies corrobore cette hypothèse. Des traitements effectués à des températures moins élevées (400 à 500° C) conduisent à l'obtention de cristaux beaucoup plus petits et nous constatons, dans ce cas, que le durcissement est négligeable. Ainsi se confirme-t-il qu'il existe une dimension optimale du cristal, capable de produire une déformation volumique maximale de la solution solide contiguë. Évidemment, il est probable que des durées très importantes de traitement favoriseraient la croissance des cristaux jusqu'à l'obtention d'une dimension analogue à celle obtenue en quelques heures à des températures plus élevées.

D'autre part, la stabilité de ces composés (y compris la conservation des relations épitaxiques) jusqu'à des températures voisines du solidus de l'alliage est remarquable. Ainsi peut-on prévoir qu'un alliage où cette précipitation intéressera l'ensemble du grain (joints y compris), aura des caractéristiques mécaniques, jusqu'à des températures élevées, excellentes. La condition d'obtention d'une telle structure était déterminée par une répartition initiale adéquate du zirconium dans le grain.

Cependant, à défaut, dans le cas où subsisterait aux joints des grains, une phase continue et peu plastique (cas envisageable pour de plus fortes teneurs en thorium), l'alliage obtenu aurait sans doute des propriétés en fluage bien supérieures à celles des alliages ultra-légers actuellement connus.

ÉTUDE DE L'OXYDATION DE L'ALLIAGE ZT1

I. — GÉNÉRALITÉS

L'oxydation en phase gazeuse des alliages a suscité beaucoup moins de travaux que l'étude de leur corrosion en phase liquide. Pourtant l'emploi de plus en plus important, à haute température, des matériaux métalliques (particulièrement en aéronautique) impose l'extension des recherches relatives aux phénomènes d'oxydation.

Alors que la théorie électrochimique de la corrosion en phase liquide est seule admise comme base d'étude par tous les chercheurs, en corrosion dite « sèche », plusieurs voies d'approche du problème ont été envisagées.

Les premières recherches sont dues à Tamman [34], Pilling et Bedworth [35]. Ceux-ci définissent le pouvoir de protection d'un oxyde par son coefficient d'expansion. Ce coefficient a pour expression $K = \frac{V'}{V}$, où V et V′ sont respectivement les volumes équivalents de l'oxyde et du métal de base. Si $K > 1$ la pellicule peut être protectrice. Encore faut-il qu'elle possède des propriétés d'adhérence et d'élasticité acceptables. D'autres chercheurs tracèrent et étudièrent les courbes représentatives de la variation de poids de l'éprouvette en fonction du temps. Les courbes obtenues sont linéaires pour les alcalino-terreux, paraboliques pour la plupart des métaux et logarihmiques pour quelques éléments tels que l'aluminium.

Pfeil [36], Dvenwald [37], Vernon [38], Gundermann [39] et Barden [40] montrèrent que, pour divers métaux purs (fer, cuivre, zinc) un processus de diffusion simple (oxygène vers le métal à travers l'oxyde) ou, le plus souvent, double (diffusion également des ions métalliques à travers l'oxyde vers l'interface oxyde-atmosphère), pouvait donner une expression théorique correcte des courbes, $p = f(t)$, obtenues.

Par contre, Jost [41], Price [42], Thomas [43] et Wagner [44] montrèrent qu'il était également possible d'expliquer le mécanisme de l'oxydation en considérant le phénomène comme un processus essentiellement électrochimique. Dans ce cas, l'oxyde est supposé avoir une structure ionique, le circuit interne est lié à la conductibilité électronique $\left(\text{pile } \frac{M_e}{m_e} \frac{O}{O_2}\right)$. La vitesse de corrosion s'écrira :

$$\frac{dQ}{dt} = E_0 \frac{(N_1 + N_2)}{F} N_3 \times \frac{s}{g} \text{ eq } g/\text{sec},$$

N_1, N_2, N_3 : nombres de transport du cathion, de l'anion et des électrons.

Cette formule s'applique bien aux courbes expérimentales, mais, comme le soulignent Valensi [45], Loriers [46], Hoar et Evans [47], Jacquet [48], les deux

façons d'aborder le problème, conduisant à des conclusions identiques, restent, par conséquent, toutes deux valables.

Plus récemment, Evans [49] et Brister [50] étudièrent les caractéristiques physiques de l'oxyde formé, et particulièrement les phénomènes de fissuration et de cloquage. Il semble, en fait, que ce soient là les facteurs déterminants de l'aptitude à l'oxydation de l'alliage.

Les chercheurs français et particulièrement Benard [51] et ses élèves étudièrent les phénomènes élémentaires de germination et croissance des oxydes pour des métaux très purs (fer et cuivre). Ils montrèrent (cette observation fut étendue aux alliages nickel-cobalt) l'existence de relations épitaxiques entre l'oxyde formé et le support : Benard [51], Coquelle [52], Bardolle [53], Moreau [54] et Chevenard [55].

Rarement le rôle de l'humidité a été étudié. Pourtant Machu [56] note qu'aux températures inférieures à 400° C ce facteur doit être déterminant, les pellicules aqueuses de condensation étant partiellement adsorbées par la surface métallique et ne pouvant être totalement éliminées, même par un chauffage à 200° C. Machu admettrait alors que le mécanisme de l'attaque est proche de celui existant en phase liquide.

Les travaux relatifs à l'oxydation du magnésium et de ses alliages sont plus rares. Haldun [57] a étudié l'oxydation sèche du magnésium de haute pureté. Il note une variation linéaire du poids en fonction du temps, une accélération de la vitesse d'attaque par l'humidité et envisage une action catalytique de l'azote de l'air. (Cette dernière hypothèse est d'ailleurs en contradiction avec les travaux de Matignon [58].)

Kubaschewski [59] étudia la réduction de l'eau par le magnésium, ce phénomène intervenant vers 380° C. Leontis et Rhines [60] étudièrent l'oxydation du magnésium pur à haute température et, dans ces conditions, émirent l'hypothèse d'une sublimation du magnésium au travers de l'oxyde. Enfin, plus récemment, Boussion, Grall et Caillat [61] tracèrent les courbes $p = f(t)$ pour le magnésium pur, dans l'air sec et humide, de 350 à 350° C.

II. — OBSERVATIONS MICROGRAPHIQUES

1 Remarques. Appareillage.

Nous avions déjà souligné l'intérêt que présentent des examens micrographiques effectués lors même des traitements thermiques. Toutefois, les observations effectuées sur des échantillons trempés permettent, dans de nombreux cas, de connaître par extrapolation la structure stable aux températures supérieures à l'ambiante. Plus encore pour l'étude des phénomènes d'oxydation que pour une étude structurale, l'observation directe est souhaitable. Récemment des chercheurs du C.E.A. exprimèrent leurs difficultés quant à la connaissance des causes de certaines oxydations qui pouvaient, soit se produire lors du traitement, ou bien après essai lors du refroidissement. De plus, l'étude de l'évolution, en fonction du temps, d'une surface soumise à des phénomènes d'oxydation impose habituellement la mise en œuvre d'un grand nombre d'essais. Dans ce cas, l'identité des éprouvettes est un paramètre impératif. Il est, par contre, évident que l'examen direct des mêmes plages est plus simple et plus significatif. Récemment,

Reichert et O.P.E.L., répondant aux exigences exprimées par beaucoup de métallurgistes, construisirent des platines chauffantes pour microscope. Mais le prix élevé de cet accessoire et aussi ses possibilités limitées (examen de surfaces très petites, nécessité d'un vide assez poussé) nous incitèrent à réaliser une chambre d'essai dont les caractéristiques essentielles sont les suivantes (*fig.* 62) :

— l'appareil, d'un encombrement et d'un poids réduit, est placé sur la platine d'un microscope métallographique vertical;

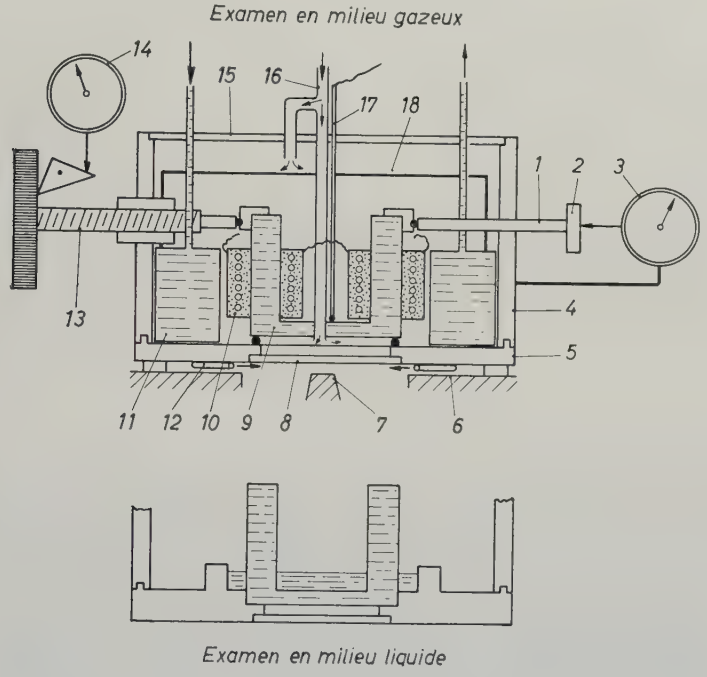


Fig. 62

1 : poussoir; 2 : lame de ressort; 3 : comparateur; 4 : boîtier;
5 : semelle amovible; 6 : platine du microscope; 7 : objectif;
8 : fenêtre; 9 : éprouvette; 10 : four; 11 : chemise d'eau;
12 : refroidissement par air; 13 : vis de mise en tention;
14 : comparateur; 15 : couvercle; 16 : mélange gazeux de refroidissement;
17 : thermocouple; 18 : couvercle intérieur

— les éprouvettes utilisées sont en forme de U, la surface susceptible d'être examinée est importante (300 mm²);

— un dispositif permet d'imposer un effort de flexion à la partie observable de l'éprouvette. La déformation peut être connue par la mesure de la flèche de la semelle de l'éprouvette ou, indirectement, par la mesure de la déformation totale des branches rigides de l'éprouvette (par un comparateur). Une lame de ressort tarée permet de connaître à tout instant la contrainte appliquée. L'épaisseur de la poutre travaillante peut être modifiée suivant le matériau étudié, les contraintes appliquées ou les températures d'essai. Ces dernières possibilités permettent donc une étude de l'oxydation sous tension des alliages;

— le chauffage est assuré par deux petits fours annulaires que portent les branches de l'éprouvette. La température est donnée par un thermocouple appliqué sur l'éprouvette. La température indiquée n'est pas exactement celle de la surface observée; un étalonnage est donc nécessaire pour chaque domaine de température exploré et pour des conditions identiques quant au matériau étudié et à l'atmosphère de traitement utilisée (composition et débit). Dans ce travail la température maximale des essais a été fixée à 500° C. Toutefois, l'appareil permet l'étude de phénomènes se déroulant à des températures plus élevées;

- les atmosphères de traitement peuvent être les plus diverses : oxygène, air humide ou sec, argon, etc. Il convient, cependant, que le débit soit constant au cours d'une même expérience, la température de l'éprouvette étant fonction du débit;

— les examens micrographiques ne peuvent être effectués à de très forts grossissements, le choix de l'objectif étant limité par la valeur de la distance frontale (d'où utilisation d'un objectif de 1/15);

— l'appareil peut également servir à l'étude de phénomènes de corrosion en phase liquide. La partie inférieure de l'appareil étant, comme le montre la *figure* 62, remplaçable par une cellule en plexiglas.

2 **Observations.**

a) Choix de l'atmosphère de traitement.

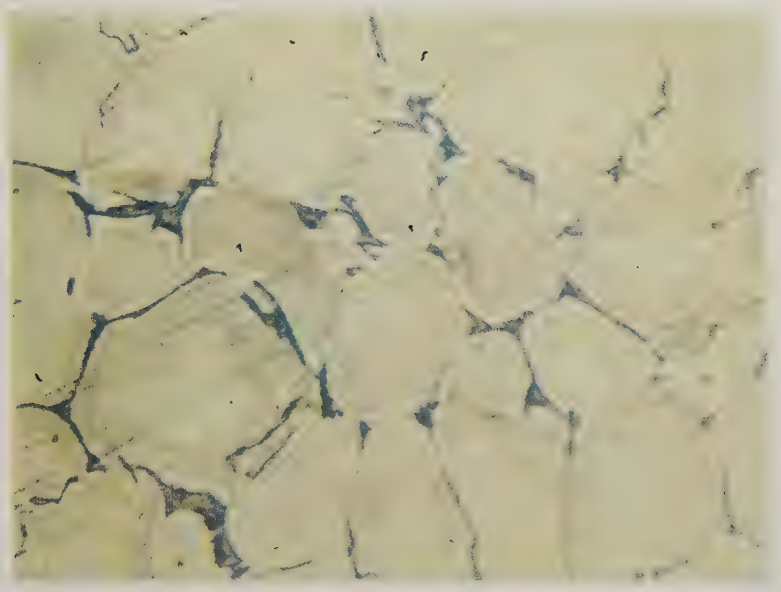
Les essais de thermogravimétrie nous ont montré que les phénomènes d'oxydation étaient toujours moins intenses lors de traitements dans l'air sec, l'oxygène ou l'azote sec, que dans les atmosphères humides. Une plaquette chauffée plus de 500 h à 400° C possède encore, après essai, un grand pouvoir réflecteur. Aussi, l'étude micrographique de l'alliage a-t-elle été effectuée à diverses températures pour une seule nature d'atmosphère : air saturé en eau à 25° C.

b) Températures inférieures a 370° C.

De nombreuses observations ont été effectuées sur des éprouvettes dont la surface examinée était à une température de $350° \pm 5°$ C.

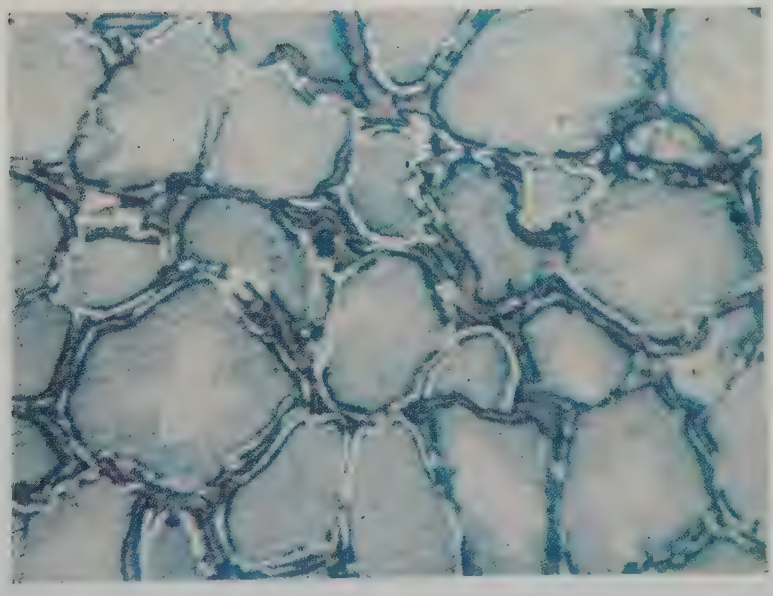
Les *figures* 63, 64, 65, 66 et 67 montrent l'évolution de l'oxydation en fonction de la durée du traitement.

L'ensemble intergranulaire riche en thorium se colore dès les premières heures, le film se produisant initialement semble limiter une oxydation ultérieure. Le centre des grains reste pratiquement inoxydé même après 200 h d'exposition. Ces zones centrales s'identifient exactement, quant à leur forme et leur situation, aux domaines que nous avions identifiés comme particulièrement riches en zirconium. Ainsi, la passivité des zones centrales du grain serait due à la présence de zirconium en une teneur suffisante pour qu'un film protecteur de zirconium O_2 soit formé. Par contre, les zones marginales s'oxydent. Le film formé croît en épaisseur en fonction du temps et cette épaisseur peut être connue par l'examen de la couleur apparente des régions étudiées. Ainsi, nous pouvons observer l'apparition, en fonction du temps d'exposition, de couleurs successivement jaune vert, jaune, jaune roux, roux, pourpre, violet, bleu, cyan, vert.



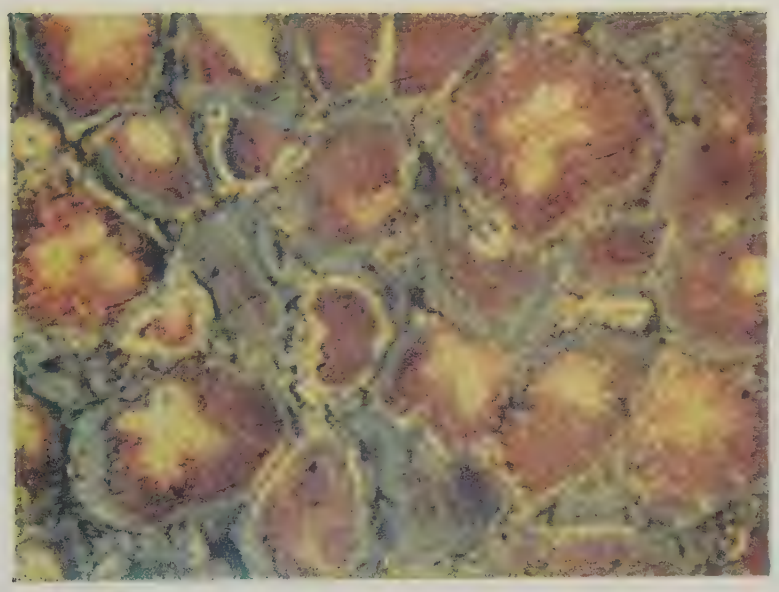
× 350

Fig. 63. — Air humide décarbonaté 350° C (7 h)



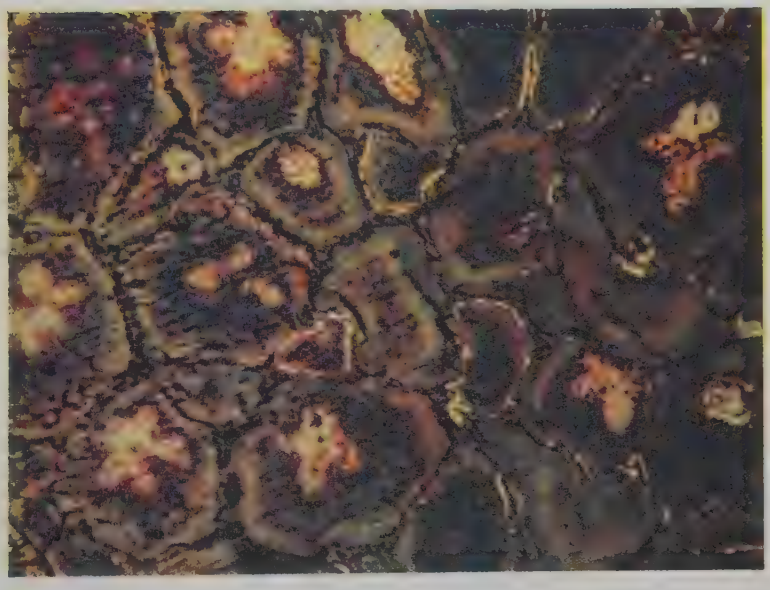
× 350

Fig. 64. — Air humide décarbonaté 350° C (25 h)



× 350

Fig. 65. — Air humide décarbonaté 350° C (116 h)



× 350

Fig. 66. — Air humide décarbonaté 350° C (140 h)

/ 350

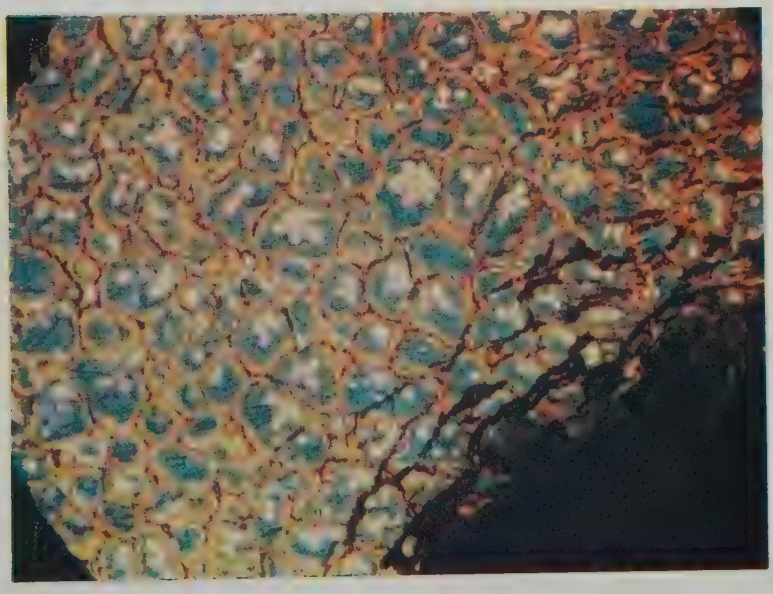
Fig. 67. — Air humide décarbonaté 350° C (164 h)

/ 80

Fig. 68. — Air humide décarbonaté 340° C (164 h)

× 80

Fig. 69. — Air humide décarbonaté 350° C (164 h)



× 80

Fig. 70. — Air humide décarbonaté 360° C (164 h)

Le film d'oxyde jouant le rôle de lame mince, les couleurs absorbées seraient pour le même ordre : violet, cyan, vert, vert jaune, jaune, jaune orangé, rouge. Les lois de diffraction de la lumière dans les lames minces montrent que :

$$\delta = 2\,K\,\lambda \qquad \text{et} \qquad \delta = 2\,ne\cos i.$$

On voit donc bien que les couleurs absorbées correspondent à une augmentation de l'épaisseur de la couche dans le temps. Après 200 h les couleurs observées sont sans signification, l'épaisseur de la couche étant telle que les absorptions ne sont plus du premier ordre.

Si l'on réalise un gradient de température pour les régions visibles de l'éprouvette (de 340 à 370° C), après 164 h de traitement, nous pourrons aisément observer une continuité parfaite dans la coloration des régions oxydées : l'épaisseur du film d'oxyde est d'autant plus grande que la température est plus élevée (*fig.* 68, 69 et 70).

c) Températures supérieures a 370° C.

La nature de l'oxydation est toute différente. A 400° C, pendant les trente premières heures, seules les zones marginales des grains, comme dans le cas d'une oxydation à une température inférieure à 370° C, s'oxydent. Puis, pour des durées plus importantes, la phase intermétallique s'oxyde très rapidement. Après 40 h de traitement, les régions intergranulaires sont entièrement oxydées et l'oxydation tend à gagner le centre des grains (*fig.* 71 et 72).

Nous verrons que le temps d'incubation du phénomène est essentiellement lié (comme le montrèrent les essais de thermogravimétrie) à la durée nécessaire, à la température considérée, à l'obtention de la phase β stable à cette température.

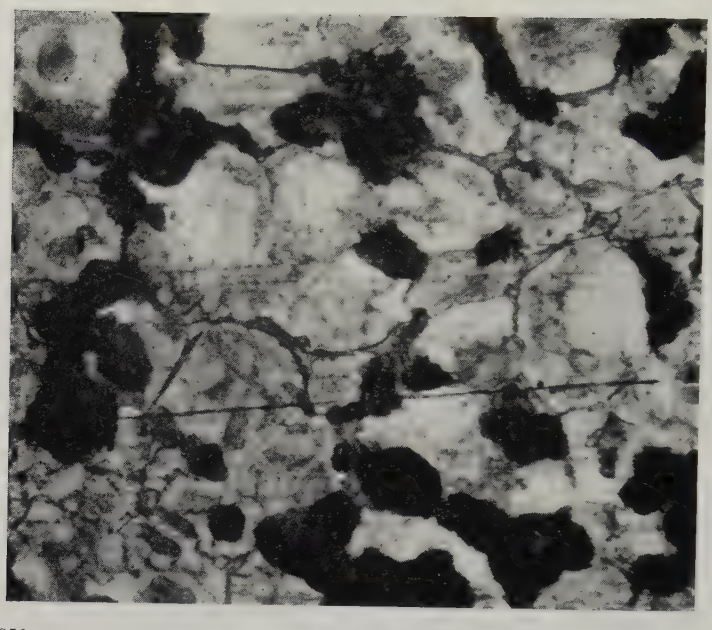
Contrairement à la solution solide de fond constitutive des zones marginales du grain, l'oxyde formé sur l'intermétallique croît très vite en épaisseur et semble gonflé et craquelé. Peut-être les caractéristiques mécaniques et physiques du film sont-elles non seulement dues à sa nature (la radiocristallographie pouvant nous renseigner à ce sujet), mais à la morphologie de son support : phase divisée et riche, par conséquent, en arêtes.

Après 50 h d'exposition, 50 % de la surface exposée est recouverte d'une épaisse couche d'oxydes (*fig.* 73 et 74).

d) Cas particuliers. Cratères.

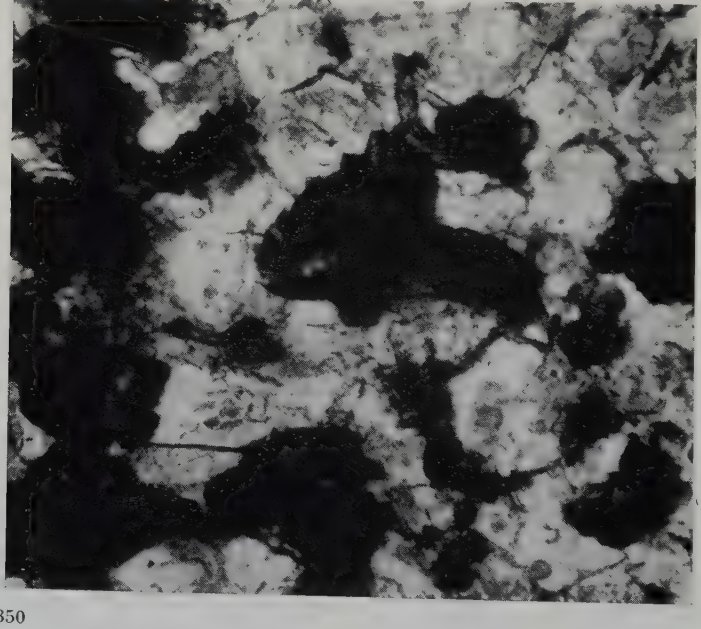
Pour une répartition particulière de la température dans la pièce (à cause d'un fort débit gazeux) on obtient rapidement des dégradations importantes sur les éprouvettes. L'oxydation est caractérisée par les cratères qui semblent naître sur les arêtes (*fig.* 75).

Nous avons constaté que, dans ces conditions, la température de la surface de l'éprouvette était très inférieure à celle des couches internes. L'oxydation était négligeable



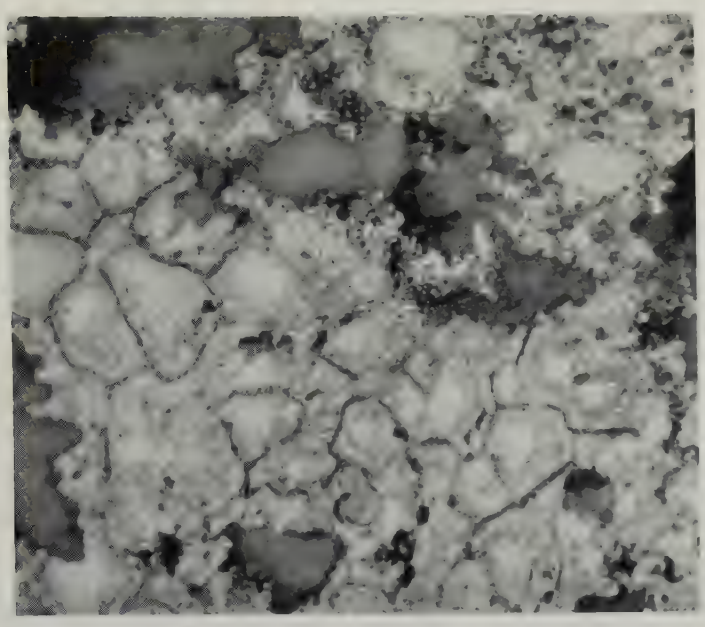
× 350

Fig. 71. — Air humide décarbonaté 400° C (25 h)



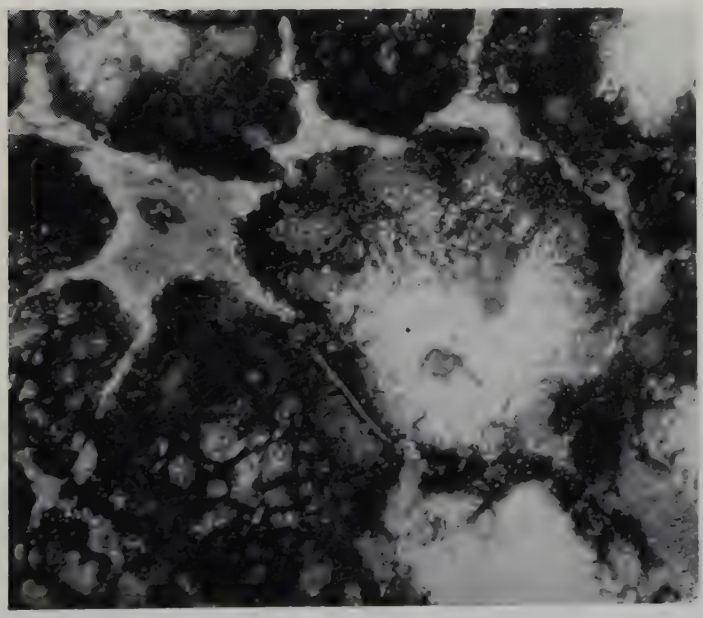
× 350

Fig. 72. — Air humide décarbonaté 400° C (40 h)



× 80

Fig. 73. — Air humide décarbonaté 400° C (50 h)

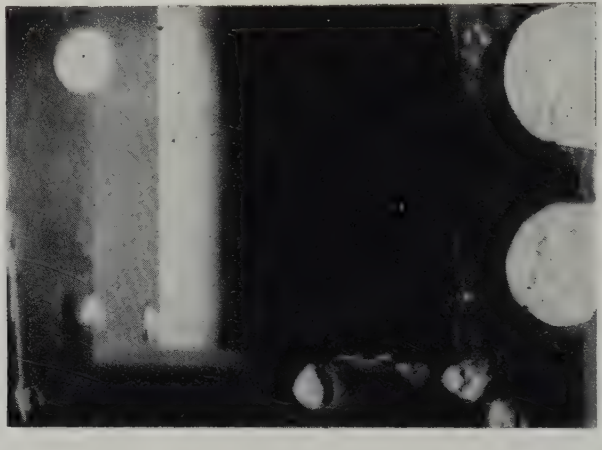


× 700

Fig. 74. — Air humide décarbonaté 400° C. Zones centrales inoxydées

en surface car celle-ci était à une température inférieure à 370°, par contre, l'intérieur de la pièce était à une température comprise entre 410 et 430° C.

L'on sait que la couche d'oxyde recouvrant les grains est, pour les basses températures, relativement protectrice. Mais, sur les arêtes de la pièce, cette pellicule est probablement discontinue, l'atmosphère peut donc atteindre les couches plus internes qui subiront l'oxydation intergranulaire intense, caractéristique des températures plus élevées. Ainsi se crée un petit noyau d'oxyde inclus partiellement dans l'alliage. La variation des dimensions du cratère est alors très rapide. Ainsi nous avons pu observer la naissance et l'évolution d'un cratère qui s'est initialement développé au fond d'une petite fissure qui débouchait sur la surface d'examen. Le mécanisme de propagation est essentiellement lié au caractère « d'expansion » des oxydes formés. Le volume des oxydes formés est supérieur au volume du métal avant sa combinaison. La pression s'exerçant sur les grains adjacents au cratère est proportionnelle à cette force d'expansion



× 2

Fig. 75. — Éprouvette pour oxydation.
Cratères après 100 h à 400° C (localisés sur les arêtes)

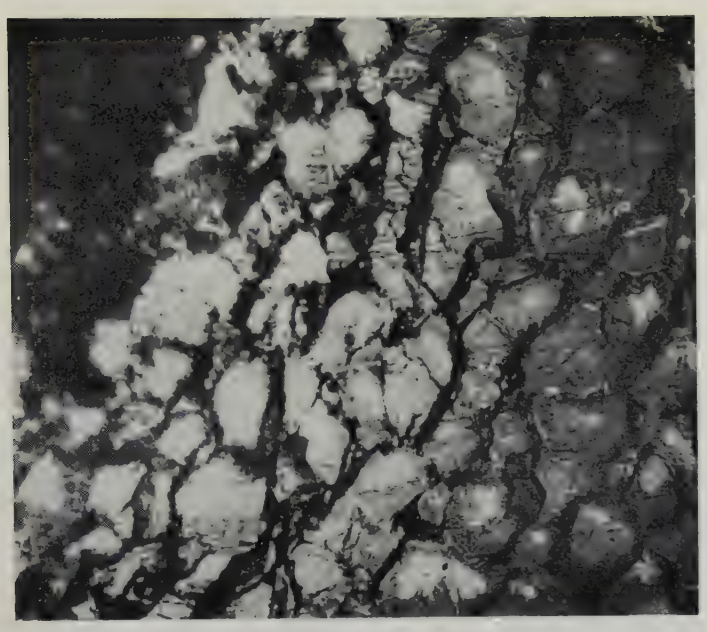
et inversement proportionnelle à la surface du cratère. Or, la surface d'une sphère variant avec le carré du rayon et le volume des oxydes, donc de la sphère, variant avec le cube du rayon, la pression exercée croît de plus en plus. Cette pression a pour conséquence une distorsion des grains et la naissance de fissures intergranulaires dans les régions proches du cratère. Ces fissures constituent de nouveaux centres d'oxydation.

Les *figures* 75, 76 et 77 illustrent ce phénomène, la plage observée étant identique pour des durées variables.

Ainsi, ce phénomène pourrait-il être considéré comme un cas d'oxydation sous tension. On voit que la tension a un double effet :

— augmentation de la surface totale de réaction;

— destruction mécanique des films protecteurs.



× 120

Fig. 76. — Région proche d'un cratère (80 h)

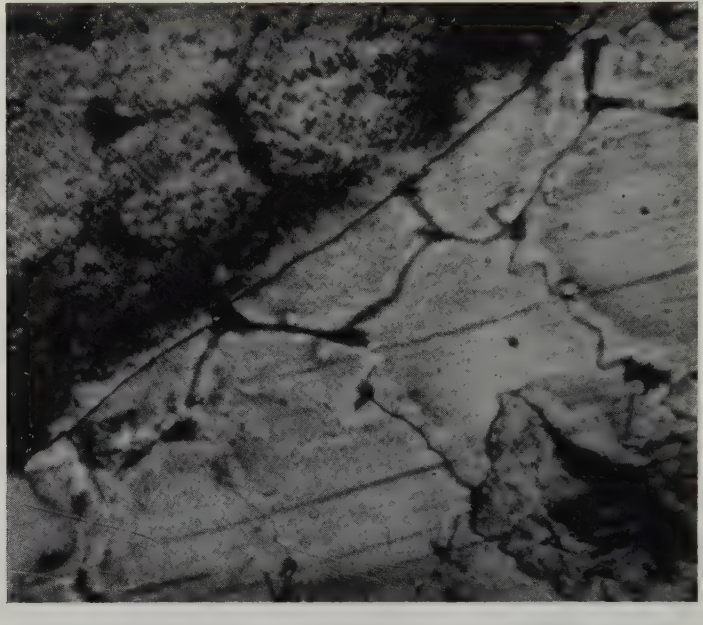
× 120

Fig. 77. — Même région (94 h)

e) Influence d'une pollution préalable par l'eau.

Sur des échantillons polis et attaqués, il a été déposé une goutte d'eau distillée. Après séchage, l'éprouvette a été soumise à un essai d'oxydation à 400° C.

La *figure* 78 montre que, si pour des durées d'exposition faibles, l'oxydation est immédiatement plus importante dans la région polluée, et plus particulièrement à sa limite, par la suite l'oxydation reste négligeable devant l'oxydation intergranulaire et, d'ailleurs, ne conduit jamais à la formation de cratères.



× 350

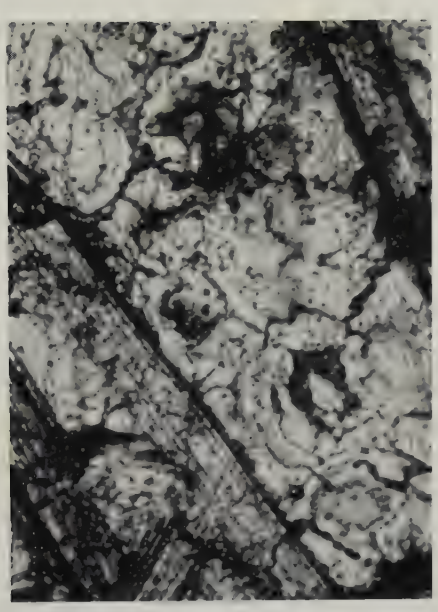
Fig. 78. — Zone polluée par H_2O oxydation après 25 h. Air humide décarbonaté 350° C

f) Influence des rayures.

On pouvait s'attendre à une influence néfaste des rayures puisque celles-ci détruisaient localement le film d'oxyde protecteur et jouaient le même rôle que les arêtes. En réalité, nous avons constaté une oxydation un peu plus intense que sur le reste de la pièce, mais elle tendait ensuite à se stabiliser (*fig.* 79).

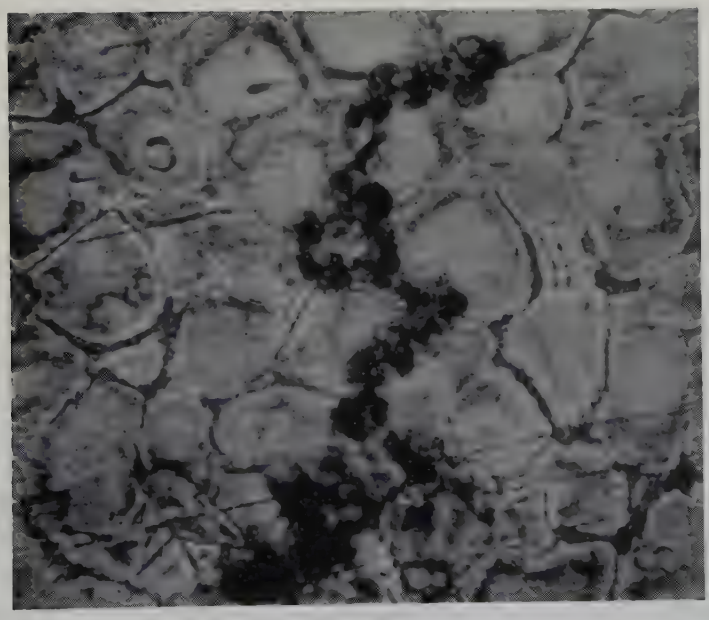
g) Influence des inclusions.

Des particules de fer électrolytique ont été incluses par pression dans l'alliage. Une légère oxydation se développe autour de ces inclusions (*fig.* 80). Cette oxydation résulte sans doute plus d'une détérioration du film protecteur (par distorsion des grains autour de l'inclusion) que de la formation d'un couple fer-magnésium.



× 120

Fig. 79. — Rayures 30 h. Air humide décarbonaté 350° C



× 120

Fig. 80. — Inclusions de particules de fer. Oxydation. Air humide décarbonaté 350° C (25 h)

III. — ESSAIS DE THERMOGRAVIMÉTRIE

1 Remarques.

Des essais effectués sur des poudres et sur des plaquettes montrent, quelles que soient les conditions d'exposition, que la vitesse d'oxydation dépend de « l'état de division » du solide. Deux paramètres interviennent simultanément : la surface réactionnelle totale et les effets d'arête.

Les essais effectués sur poudres permettront d'obtenir rapidement des courbes d'oxydation, qui ne pourraient être obtenues sur plaquettes qu'après des durées d'exposition très importantes. De plus, les informations recueillies seront indépendantes du pouvoir protecteur des oxydes formés.

Dans certains cas, des essais ont été également effectués sur du magnésium de haute pureté. Le domaine des températures d'essais est compris entre 350 et 450° C. Les atmosphères utilisées ont été :

— air humide (saturé à 22° C) décarbonaté;

— oxygène humide (saturé à 22° C) décarbonaté;

— mélange $\frac{4}{5}$ argon $+ \frac{1}{5}$ O_2 (saturé à 22° C) décarbonaté;

— air sec décarbonaté;

— oxygène sec décarbonaté.

2 Essais sur poudres (*fig.* 81, 82, 83).

Les constatations essentielles sont les suivantes :

— quelles que soient les atmosphères, l'oxydation ne devient sensible qu'à partir d'une température minimale de 365° C pour les atmosphères humides et de 390° C pour les atmosphères sèches;

— les courbes $p = f(t)$ sont très différentes pour le magnésium de haute pureté et pour le ZT1. Les vitesses sont difficilement comparables, car il n'est pas certain que pour un même poids les surfaces réactionnelles des poudres soient identiques. Mais l'on constate que la variation de poids en fonction du temps est linéaire pour le magnésium pur (comme le notent d'ailleurs de nombreux auteurs), alors que pour le ZT1 la vitesse est plus faible pendant les premières heures, pour ensuite s'accélérer et devenir sensiblement constante;

— les vitesses d'oxydation sont identiques pour l'oxygène humide, l'air humide et le mélange argon-O_2 humide;

— l'atmosphère argon humide conduit à une vitesse un peu plus faible et les atmosphères sèches à des oxydations nettement inférieures;

— l'influence de l'humidité paraît donc essentielle. Par contre, les hypothèses de certains chercheurs [57], indiquant une action catalytique de l'azote, ne sont pas vérifiées.

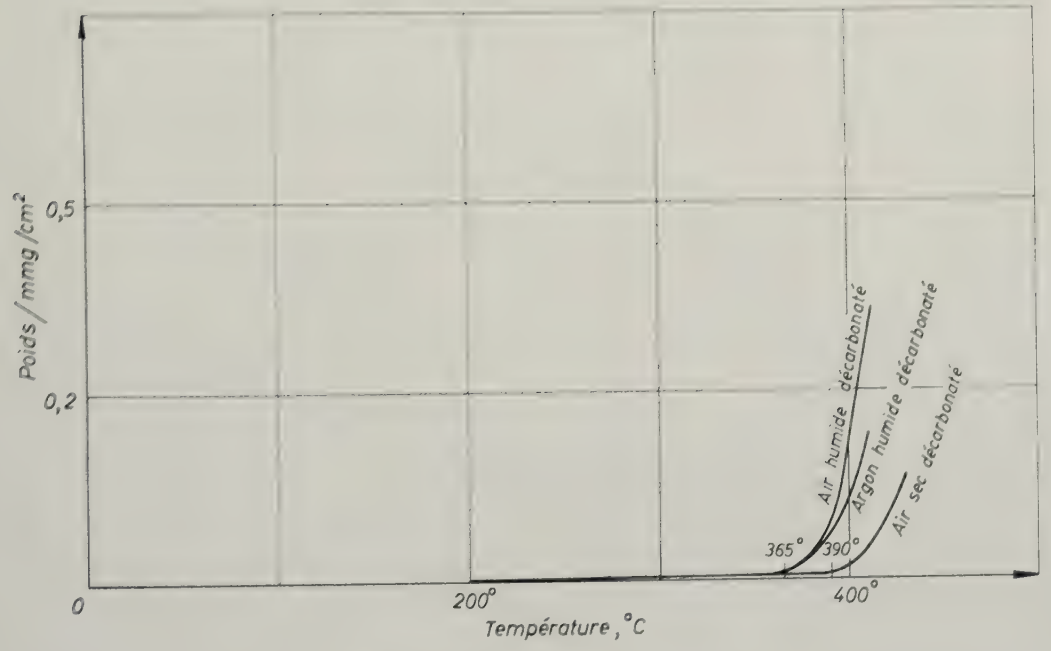


Fig. 81. — ZT1 (Poudres) $\Delta p = f(t)$

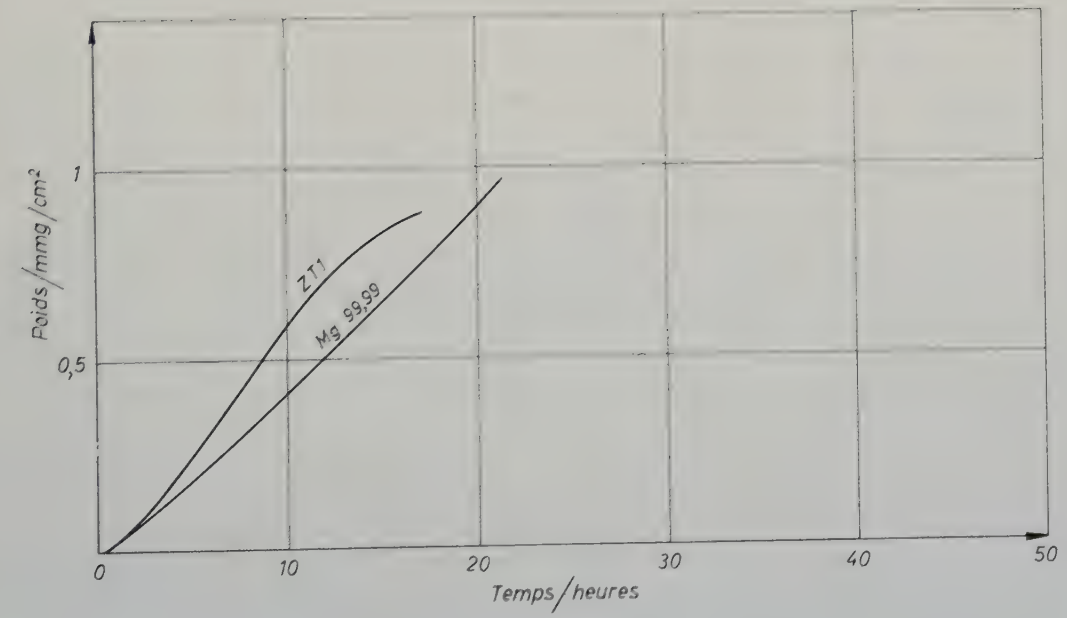


Fig. 82. — (Poudres) $P = f(t)$ O_2 humide décarbonaté 390° C

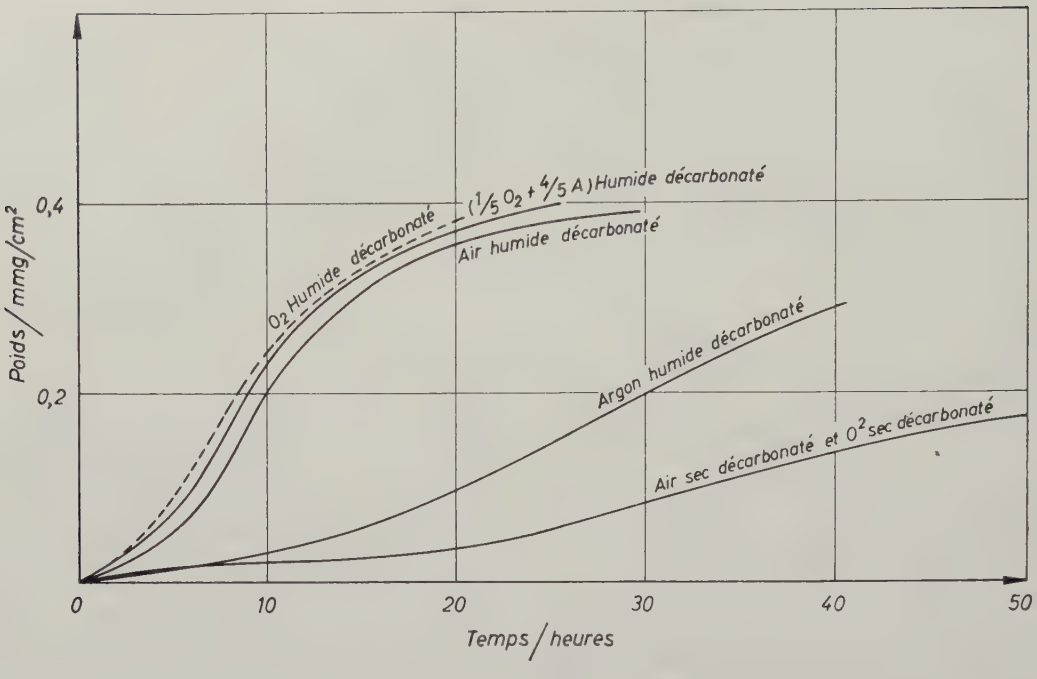


Fig. 83. — ZT1 (Poudres) P = *f* (*t*) 390° C

3 **Essais sur plaquettes.**

Les plaquettes avaient pour dimensions : 30 × 20 × 2 mm. Toutes les faces étaient polies mécaniquement puis brillantées; les arêtes ont été supprimées.

La *figure* 84 montre à 390° C l'influence de l'anhydride carbonique sur la vitesse d'oxydation dans l'air humide. De très faibles teneurs en CO_2 ont une action nettement passivante.

La *figure* 85 donne l'allure des courbes représentatives des vitesses d'oxydation de l'alliage ZT1, dans diverses atmosphères pour des températures d'essais de 390° C.

La vitesse d'oxydation est plus importante dans l'air humide que dans l'argon humide, ceci particulièrement pour les premières heures d'exposition. L'air sec et l'oxygène humide conduisent à des vitesses d'oxydation nettement plus faibles. Il semblerait donc qu'une pression partielle importante d'oxygène ralentisse l'oxydation. Une telle constatation ne peut être faite sur les poudres. Il est donc vraisemblable que l'action de l'oxygène est liée à la formation d'un film protecteur dès les premières heures du traitement, ce film empêcherait alors une oxydation ultérieure. Pour des pressions partielles plus faibles de l'oxygène, le film formé dès le début des essais est d'une épaisseur insuffisante pour avoir un rôle protecteur marqué, et l'oxydation totale, au cours de l'essai, est la somme des oxydations dues à la présence d'oxygène et à l'action de la vapeur d'eau. (Ceci puisque la vitesse d'oxydation dans l'argon humide est inférieure à celle déterminée dans l'air humide.)

L'examen de la courbe relative à l'essai dans l'argon humide montre nettement que l'oxydation n'a une vitesse notable qu'à partir d'une certaine durée, que l'on peut

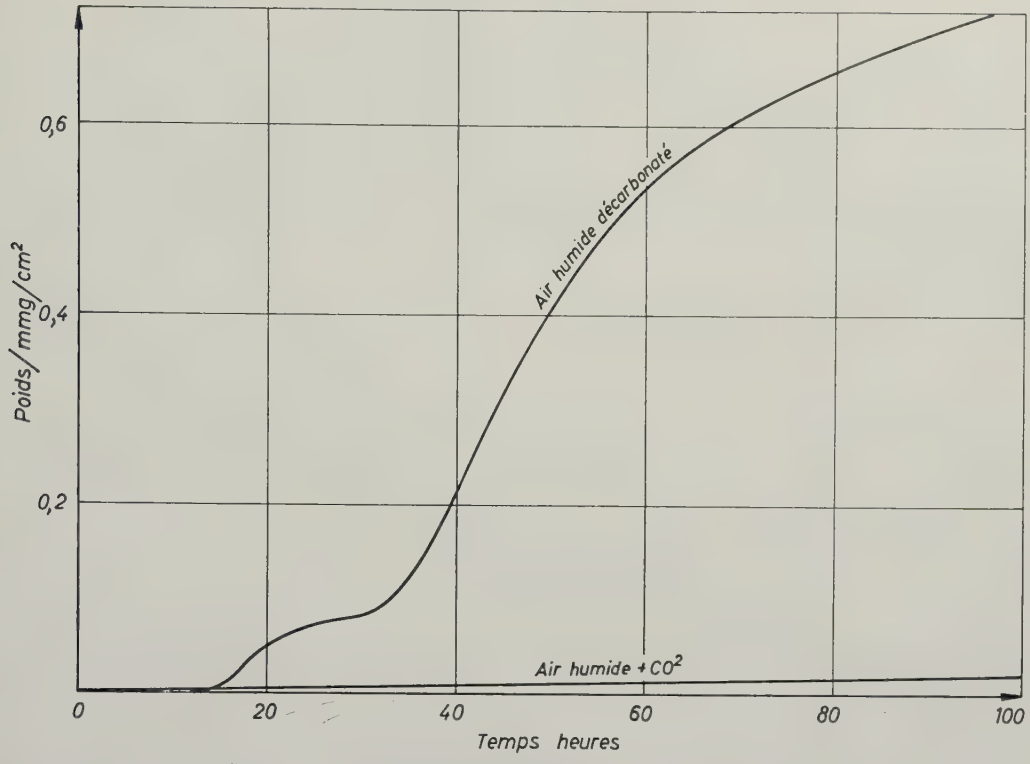


Fig. 84. — Plaquettes ZT1 P = $f(t)$ 390° C. Influence du CO_2

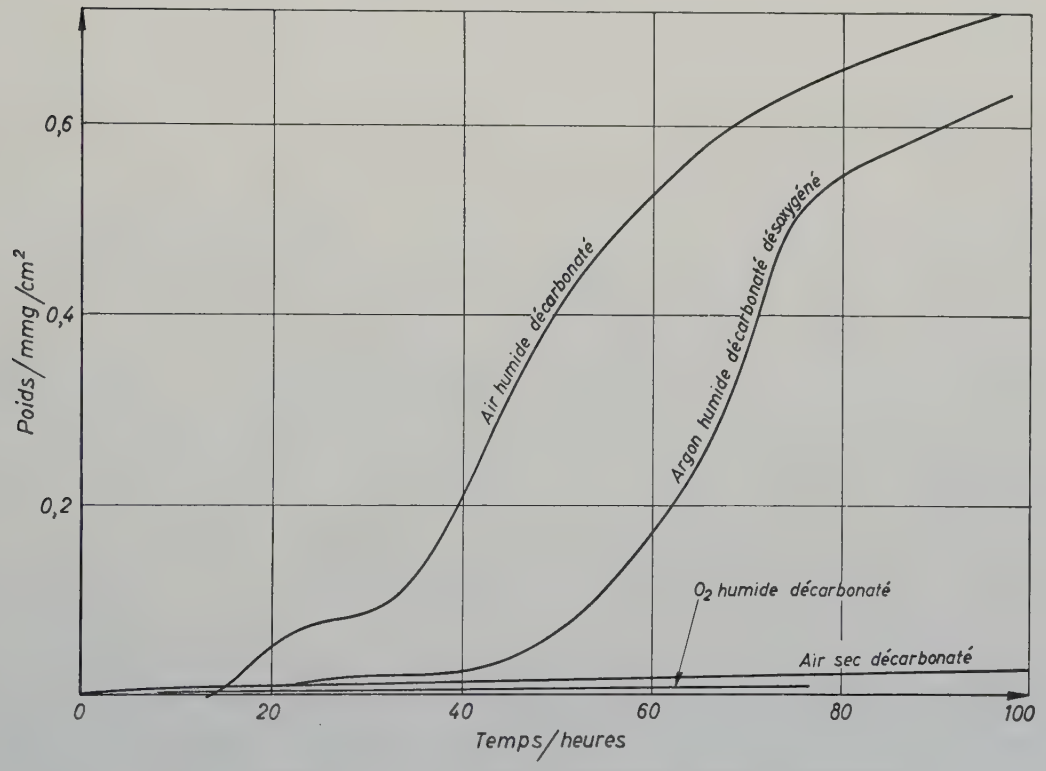


Fig. 85. — Plaquettes ZT1 P = $f(t)$ 390° C. Influence de la nature de l'atmosphère

fixer à 35-40 h. Cette remarque avait déjà été formulée à partir des examens micrographiques. Il nous a donc paru intéressant de déterminer si cette durée « d'incubation » était liée à une modification structurale de l'alliage.

Les courbes de la *figure* 86 permettent de comparer l'oxydation dans le temps, d'un alliage exposé, dès le début du chauffage, à l'air humide et, dans un autre cas, traité à 390° C pendant 30 h sous argon puis exposé à l'air humide. Dans le premier cas, la vitesse d'oxydation se développe très rapidement vers la trentième heure, dans le

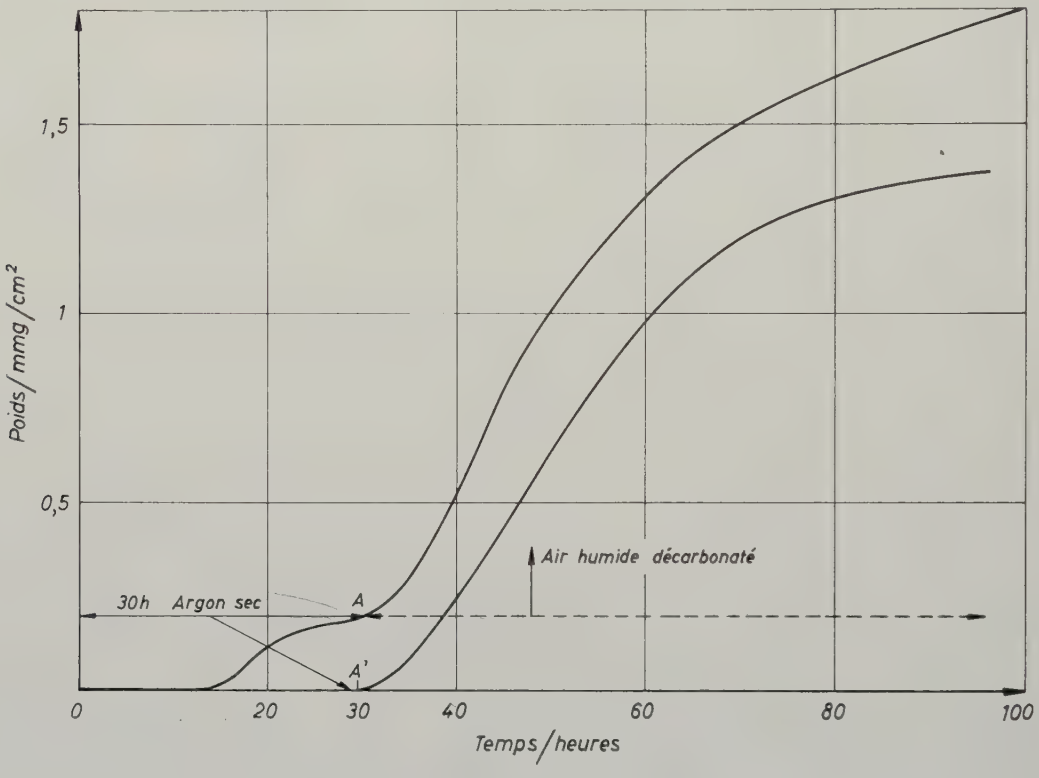


Fig. 86. — Plaquettes ZT1 P = f (t) 390° C

cas d'un traitement préalable à l'argon, l'alliage dès la première heure d'exposition à l'air humide s'oxyde rapidement. Il en résulte que la durée d'incubation dans l'air humide est liée aux modifications structurales de l'alliage.

IV. — ESSAIS DE RADIOCRISTALLOGRAPHIE

Sur des plaquettes ayant subi des expositions de 20 à 200 h dans l'air humide à 390°, on a prélevé l'oxyde formé superficiellement. Le prélèvement contient inévitablement une certaine proportion d'alliage non oxydé. Les raies des clichés obtenus, appartenant aux phases présentes dans l'alliage (connues par l'étude structurale de celui-ci), sont éliminées lors du dépouillement.

Pour des durées très importantes (les plaquettes étant recouvertes d'une couche épaisse d'oxyde), trois phases sont observables :

— ThO_2 c.f.c. 5,60 Å;

— MgO c.f.c. 4,21 Å;

— une phase non identifiée, qui est peut-être un composé complexe du zinc.

La proportion de magnésium-oxygène est nettement supérieure à celle de thorium-O_2.

Notons, qu'en aucun cas, on a formation d'hydroxydes (que les essais aient eu lieu en milieu humide ou non).

Les mêmes phases sont observables pour toutes les durées, mais pour des temps d'exposition inférieurs à 40 h, la teneur en thorium-O_2 des oxydes semble supérieure à celle en magnésium-oxygène.

V. — CONCLUSIONS

La présence d'humidité dans les atmosphères en contact avec l'alliage ZT1 constitue le paramètre le plus important de la cinétique d'oxydation.

Pour des durées inférieures à 40 h, à une température de 390-400° C, l'oxydation reste faible et est localisée aux zones marginales des grains. L'intermétallique s'oxyde peu, les zones centrales demeurent pratiquement inoxydées et cette relative passivité est sans doute due à une teneur notable de la solution solide en zirconium. Ces phénomènes dépendent probablement de la pression partielle d'oxygène dans le mélange gazeux. Toutefois, une réaction de la vapeur d'eau sur la solution solide magnésium-thorium n'est pas exclue.

Après 40 h d'exposition, l'oxydation se développe rapidement et affecte tout d'abord le composé intermétallique situé aux joints des grains. On a vu (étude structurale) que la phase intergranulaire β s'appauvrissait en thorium en fonction de la température et que l'obtention de l'état d'équilibre, à 400° C, par exemple, nécessitait une certaine durée qui était précisément de l'ordre de 40 h. Il semble que la réaction vapeur d'eau-phase β ne soit possible que lorsque cette phase a atteint une certaine composition. La possibilité de réaction de H_2O sur la phase est d'ailleurs peut-être non seulement liée à la composition globale de la phase, mais aussi à sa structure et, par conséquent, aux énergies de liaison entre les atomes constitutifs. La réaction intéresse principalement le thorium. Celui-ci réduirait donc probablement H_2O pour se transformer en thorium-O_2. La formation d'oxydes, dans les régions intergranulaires, favorise ensuite l'oxydation du reste des grains. Cette évolution peut être liée à la fois à l'enrichissement en thorium de la solution solide et encore à la rupture, par tensions, des films protecteurs, formés initialement.

L'azote n'a aucun rôle catalytique. Les rayures superficielles et les inclusions de constituants métalliques semblent avoir des effets négligeables. Par contre, l'existence de fissures, débouchant en surface, peut conduire à une oxydation très rapide, dont le mécanisme s'apparente à une oxydation sous tension.

En résume, quelles que soient les atmospheres de traitement (seches ou humides) les phénomènes d'oxydation sont peu intenses pour les temperatures inférieures à 350° C. Pour des échantillons massifs, les oxydes formes en atmospheres seches peuvent être considérés comme relativement protecteurs.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Sauerwald. — *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* (1949), pp. 258-296.

[2] Fox. — *The Journal of the Institute of Metals* (12/46), p. 223.

[3] Mellor et Ridley. — *Journal of the Institute of Metals* (1949), p. 679.

[4] Leontis. — *Transactions of the American Institute of Mineralogy, Metallurgy, Engineering* (1952). Journal of Metals (6/52).

[5] Nelson. — *Journal of Metals*, vol. 5 (1952), pp. 1493-1497.

[6] Schaum et Burnet. — *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 49 (9/52).

[7] Sauerwald. — *Zeitschrift für Metallkunde* (1954), p. 257.

[8] *Technical data for Mg, Mg-Zr, Mg-Th* (13-55/4).

[9] *Steel*, n° 24 (14/12/53).

[10] *Metal Industry*, n° 18 (6/5/49).

[11] *Metallurgia*, n° 175 (9/52).

[12] *Light Metals*, n° 174 (9/52).

[13] Le Gall et Sertour. — *Revue de Métallurgie*, n° 4 (1956).

[14] Bullian et Fahrenhorst. — *Métallographie des alliages de magnésium*, éd. Springer, Berlin (1942).

[15] Wolsberg. — *W.A.D.C.* Technical Report, 56-409 (11/56).

[16] I. Joliot-Curie. — *Les radio-éléments naturels*, Hermann, éd. (1946).

[17] Chadwick. — *Journal of the Institute of Metals* (1928), p. 283.

[18] Schmidt. — *Zeitschrift für Metallkunde* (1927), p. 455.

[19] Mallet et Albrecht. — *Journal of Electrochemical Society*, 104 (1957), p. 142.

[20] Gulbransen. — *Journal of Electrochemical Society* (1954) 348, (1957) 709.

[21] Hagg. — *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (1931), p. 433.

[22] Sauerwald. — *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* (1949), pp. 258-296.

[23] Rundle, Shull et Wolann. — *Acta Crystallographica* (22/5/52).

[24] Vaughan et Bridge. — *Journal of Metals* (1956), p. 10.

[25] Ells et McQuillan. — *Journal of the Institute of Metals* (1956), p. 85.

[26] Schwartz. — *Transactions of American Society of Metals* (1954), p. 640.

[27] Whitwham. — *Revue de Métallurgie* (1/60).

[28] Espagna, Azou et Bastien. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1958), p. 1199.

[29] Mayuni Somero. — (Japon, 1960.)

[30] Libowitz. — *U.S. Atomic Energy Council Report* (1960) (WWA. SR. 5015).

[31] Sauerwald. — *Zeitschrift für Metallkunde* (1949), 44. Brevets U.S.A., n° 22, 12130 (20/8/40).

[32] Herenguel, Boghen et Lelong. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (16/12/57).

[33] Herenguel et Boghen. — *Revue de Métallurgie*, n° 4 (1959).

[34] Tamann. — *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, III (1920), p. 78.

[35] Pilling et Bedworth. — *Journal of the Institute of Metals*, n° 29 (1923), p. 529.

[36] Pfeil. — *Journal of the Iron and Steel Institute* (1929), p. 501.

[37] Dvenwald et Wagner. — *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, B. 17 (1932), p. 467.

[38] Vernon. — *Transactions of the Faraday Society*, n° 31 (1935), p. 1673.

[39] Gundermann et Wagner. — *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, B. 37 (1937), p. 155.

[40] Barden, Brattain et Shockley. — *Journal of Chemical Physics*, n° 14 (1946), p. 714.

[41] W. Jost. — *Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen*, Steinkopff, Leipzig (1937), p. 149.

[42] Price. — *Journal of the Institute of Metals* (6/38), p. 253.

[43] J. Thomas. — *Journal of the Institute of Metals* (6/38), p. 253.

[44] Wagner. — *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 21 (1933), p. 25.

[45] Valensi. — *Revue de Métallurgie* (7/48), p. 205.

[46] Loriers. — *Revue de Métallurgie* (11/50), p. 801.

[47] Hoar et Evans. — *Journal of Electrochemical Society*, I.C. (1952), pp. 212-218 — *Revue de Métallurgie* (9/53), p. 342.

[48] Jacquet. — *Rapport O.N.E.R.A.*, n° 1, 1691/M (7/55).

[49] Evans. — *Transactions Electrochemical Society* (Preprint), 91-5 (1947), pp. 73-96.

[50] Brister et Romer. — *The Electrochemical Society* (Preprint), 91-17 (1947), pp. 249-272 — *Revue de Métallurgie* (9/48), p. 237.

[51] Benard. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1947), p. 411.

[52] Coquelle et Benard. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1946), p. 796 — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1946), p. 884.

[53] Bardolle et Benard. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1951), p. 231 — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1951), p. 2217 — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1953), p. 1790 — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1954), p. 706.

[54] Moreau et Benard. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1951), p. 1842 — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1953), p. 85 — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1953), p. 1417 — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1955), p. 1571.

[55] Chevenard et Wache. — *Revue de Métallurgie* (5-6/48), p. 121.

[56] W. Machu. — *Topochimie et Cinétique de Corrosion*. Archiv für Metallkunde (1/49).

[57] Haldun et N. Terem. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1948), p. 905.

[58] Matignon et Lassieur. — *Bulletin de la Société Chimique de France*, 4e série (1912), p. 262.

[59] Kubaschenski. — *Zeitschrift für Metallkunde*, n° 38 (1947), p. 232.

[60] Leontis et Rhines. — *Transactions of the American Institute of Mineralogy, Metallurgy Engineering*, n° 166 (1946), p. 265.

[61] Boussion, Grall et Cailliat. — *Revue de Métallurgie* (3/57), p. 185.

[62] Matignon et Delepine. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, Paris (1901), pp. 132-136.

[63] Sieverts et Roell. — *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* (1926), pp. 153-299.

[64] Zachariansen W. H. — *Manhattan Project Report* (1944), cc. 2166.

[65] Winkler. — *Chemische Berichte* (1891), 24-886.

23820 - Imprimerie du S.D.I.T., 4, avenue de la Porte-d'Issy, Paris-XV°

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

MÉTHODES POLAROGRAPHIQUES UTILISANT L'ÉLECTRODE DE MERCURE A GOUTTE PENDANTE

Vu et approuvé :

Paris, le 29 avril 1961

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

IMPRIMERIE